

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-024274

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/02
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/06
B01J 21/10
B01J 23/04
B01J 23/06
B01J 23/10
B01J 23/14
B01J 23/30
B01J 23/34
B01J 23/38
B01J 23/40
B01J 23/46
B01J 23/50
B01J 23/63
B01J 23/58
B01J 23/60
B01J 23/62
B01J 23/652
B01J 23/656
B01J 23/66
B01J 23/68
B01J 23/72
B01J 23/75
B01J 23/76
B01J 23/78
B01J 23/80
B01J 23/835
B01J 23/889
B01J 23/85
B01J 23/89

(21)Application number : 08-063003

(22)Date of filing : 19.03.1996

(71)Applicant : HITACHI LTD

(72)Inventor : ISHIKAWA TAKAO
MAEKAWA SACHIKO
KAMOTO DAIGORO
OISHI TOMOJI
TAKAHASHI KEN
KATO AKIRA
ICHIKAWA SHINICHI
KITAHARA YUICHI

(30)Priority

Priority number : 07110526 Priority date : 09.05.1995 Priority country : JP

(54) CATALYST AND SYSTEM FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst of superior resistance to heat which can remove a nitrogen oxide at a low

temperature even in exhaust gas containing oxygen excessively.

SOLUTION: This purifying catalyst is used for exhaust gas containing a hydrocarbon, oxygen and NO_x and composed particularly of a composite oxide constituted of alumina and zirconia of the molar ratio of 1:1 and Ag or Pt/Rh carried on the composite oxide, and acidic points and basic points are provided adjacently in the composite oxide, and exhaust gas is purified by the lean burning combustion using the catalyst in an exhaust gas purifying system.

LEGAL STATUS

| | |
|---|------------|
| [Date of request for examination] | 21.09.1999 |
| [Date of sending the examiner's decision of rejection] | 07.01.2003 |
| [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] | |
| [Date of final disposal for application] | |
| [Patent number] | |
| [Date of registration] | |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | |
| [Date of extinction of right] | |

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The emission-gas-purification catalyst characterized by consisting of a multiple oxide which has an acid site and a base point.
- [Claim 2] NH₃ by temperature programmed desorption It is 0.35 to an area on the strength whose desorption temperature is 250 degrees C or less and whose area on the strength in 150-250 degrees C is 250-350 degrees C. The above and CO₂ The desorption temperature of CO₂ by temperature programmed desorption is 200-400 degrees C, and an area on the strength in 300-500 degrees C is 0.2 to an area on the strength in 600-800 degrees C. Emission-gas-purification catalyst according to claim 1 characterized by being above.
- [Claim 3] It is the emission-gas-purification catalyst which consists of a multiple oxide which has a kind at least among the oxide of aluminum, and each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium, and is characterized by this multiple oxide having an acid site and a base point.
- [Claim 4] The emission-gas-purification catalyst characterized by consisting of a multiple oxide which a kind contains 20 to 80% by the mole ratio to the oxide of aluminum at least among the oxide of aluminum, and each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium.
- [Claim 5] Said multiple oxide is an emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 4 characterized by having a kind at least among Sn, W, and Cu.
- [Claim 6] The emission-gas-purification catalyst according to claim 5 characterized by the thing of each of said oxide of Sn, W, and Cu for which a kind contains 1.0-20-mol % to said multiple oxide at least.
- [Claim 7] Said multiple oxide is an emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 6 characterized by having the oxide of alkali metal.
- [Claim 8] the oxide of said alkali metal -- each oxide of Li, Na, and K -- at least -- a kind -- it is -- said multiple oxide -- receiving -- 1.0-8-mol % -- the emission-gas-purification catalyst according to claim 7 characterized by containing.
- [Claim 9] Said multiple oxide is an emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 8 characterized by having the oxide of Mn.
- [Claim 10] The emission-gas-purification catalyst according to claim 9 to which the oxide of said Mn is characterized by 20-80-mol being % to said multiple oxide.
- [Claim 11] Said Mn is an emission-gas-purification catalyst according to claim 9 or 10 characterized by forming a tetravalent oxide.
- [Claim 12] Said multiple oxide is an emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 11 characterized by having the oxide of rare earth elements.
- [Claim 13] the oxide of said rare earth -- each oxide of Ce, Sm, Nd, and La -- at least -- a kind -- it is -- said multiple oxide -- receiving -- 1.0-5-mol % -- the emission-gas-purification catalyst according to claim 12 characterized by containing.
- [Claim 14] The emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 13 characterized by making a kind support at least among Ag and Co to said multiple oxide.
- [Claim 15] The emission-gas-purification catalyst according to claim 14 characterized by a kind containing two to 8% of the weight to said multiple oxide at least among said Ag and Co(es).
- [Claim 16] The emission-gas-purification catalyst according to claim 14 or 15 characterized by the particle diameter of said Ag or Co being 10-20nm.
- [Claim 17] The particle of said Ag is 0.3. Emission-gas-purification catalyst according to claim 16 characterized by having particle size distribution with the following standard deviation.
- [Claim 18] The emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 13 characterized by having a kind

at least among Pt(s), Rh(s), Ir(s), and Pd which said multiple oxide was made to support.

[Claim 19] The emission-gas-purification catalyst according to claim 18 characterized by said thing [that a kind contains 0.1 to 5% of the weight to said multiple oxide at least] of Pt, Rh, Ir, and Pd.

[Claim 20] The emission-gas-purification catalyst according to claim 1 to 13 characterized by the thing of Rh which this multiple oxide was made to support, and Pt, Ir and Pd which this multiple oxide was made to support for which it has a kind at least.

[Claim 21] The emission-gas-purification catalyst according to claim 20 to which a kind of total amount is 1 - 5 % of the weight to said multiple oxide, and a kind is characterized by Rh containing two to 5 times among Pt, Ir, and Pd at least among said Rh, and Pt, Ir and Pd.

[Claim 22] The emission-gas-purification catalyst according to claim 21 characterized by said each particle diameter of Pt, Rh, Ir, and Pd being 2-10nm.

[Claim 23] Said each particle of Pt, Rh, Ir, and Pd is 0.3. Emission-gas-purification catalyst according to claim 22 characterized by having particle size distribution with the following standard deviation.

[Claim 24] The emission-gas-purification catalyst to which it consists of a multiple oxide and the rate of NOx purification is characterized [400 degrees C] by being 55% or more by 45% or more and 600 degrees C at 500 degrees C 35% or more.

[Claim 25] The emission-gas-purification catalyst to which a multiple oxide comes to support a metal catalyst, and the rate of NOx purification is characterized by being 30% or more per 1% of ratios to the multiple oxide of 55% or more or said metal catalyst at 200-250 degrees C.

[Claim 26] The emission-gas-purification catalyst to which a multiple oxide comes to support a metal catalyst, and the rate of NOx purification is characterized [350 degrees C] by being 75% or more by 50% or more and 500 degrees C at 400 degrees C 40% or more.

[Claim 27] The emission-gas-purification system characterized by making it purify with the metal catalyst supported by said multiple oxide after purifying the exhaust gas which came out of said internal combustion engine in the emission-gas-purification system which purifies the exhaust gas of the internal combustion engine which operates with the empty fuel consumption of hyperoxia according to a catalyst partly with the catalyst which consists of a multiple oxide.

[Claim 28] Said catalyst is equipped with the catalyst bed which comes to carry out a coat to the shape of a honeycomb, and tabular support in the automobile exhaust purification system which purifies the exhaust gas of the automobile it runs with the empty fuel consumption of hyperoxia partly according to a catalyst, and this catalyst bed is an automobile exhaust purification system characterized by consisting of a metal catalyst which reached and was supported [at either of 24] by the multiple oxide of a publication either [the multiple oxide of a publication or claims 14-23, and] 25 and 26 claim 1-13.

[Claim 29] The automobile exhaust purification system according to claim 28 characterized by installing said catalyst in a serial or two or more exhaust pipes which were made to shunt in said exhaust gas, respectively.

[Claim 30] The automobile exhaust purification system according to claim 28 or 29 characterized by adding a hydrocarbon and at least one oxygenated compound of alcohol in said exhaust gas, and making said catalyst bed contact.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst which carries out reduction removal of the nitrogen oxides in exhaust gas in the ambient atmosphere in which superfluous oxygen exists by using as a reducing agent the hydrocarbons which remained in the hydrocarbon which carried out little addition, or exhaust gas, and its purification system.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has been necessary to carry out lean combustion of the fuel in recent years with low-fuel-consumption-izing advanced in the automobile, the combustion facility, etc., and reduction-izing of discharge carbon dioxide gas. For this reason, it became difficult [especially the emission gas purification from an automobile] to use the conventional three way component catalyst.

[0003] In order to carry out reduction removal of the nitrogen oxides in the exhaust gas of such hyperoxia, it is reported much that the zeolite catalyst which carried out the ion exchange of the transition metals in recent years is effective. However, a zeolite has a problem in thermal resistance, and if it is exposed to the temperature of 600 degrees C or more when the most, the activity will fall remarkably. then, a silica-alumina ratio -- a silica -- a large number [without losing low-temperature activity by adding making it rich, alkaline earth metal, or rare earth elements / report that the thermal resistance of a zeolite is improvable]. For example, a silica-alumina mole ratio is made JP,4-219146,A 15 or more, and the catalyst which adds Ba and Sr, has thermal resistance and is excellent in low-temperature activity is offered.

[0004] although reaction temperature is high on the other hand when an oxide is generally used although many catalysts which were excellent in thermal resistance using oxides, such as an alumina, are also reported, and activity is low again -- a various metal -- adding -- low-temperature quantity -- the activity catalyst is offered. It is shown that metal aluminates like cobalt aluminates are effective in JP,4-358525,A. Moreover, JP,4-284824,A adds Pt and Sr and offers the catalyst with activity at 300-500 degrees C. Moreover, the catalyst which added alkaline earth metal and Ag to the alumina is reported to JP,4-354536,A.

[0005] Moreover, it becomes JP,5-261287,A from Ba, La, and Pt, and JP,5-133260,A is further provided with the catalyst and system which can obtain the high rate of purification by fluctuating an oxygen density compulsorily to the rich and Lean side using the effectiveness which carries out occlusion of the NO.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the above-mentioned conventional technique, the zeolitic catalyst has left the problem to thermal resistance, and if it is exposed at the temperature of 800 degrees C or more for a long time also about what added alkaline earth metal, degradation of activity will be accepted. Moreover, although the catalyst which made the alumina the subject is excellent in thermal resistance, activity is about 50% at 400-500 degrees C low, and the reaction temperature region also has the problem of being narrow. Moreover, when using the effectiveness which it is ineffective from Ba, La, and Pt, and carries out occlusion of the NO, there is a problem that an oxygen density must be compulsorily fluctuated to the rich and Lean side.

[0007] Especially the purpose of this invention is to offer the emission-gas-purification catalyst which is excellent in thermal resistance in order to remove nitrogen oxides in the exhaust gas of hyperoxia, and has low-temperature activity, and its purification system. Even if other purposes of this invention do not use the system which fluctuates an oxygen density compulsorily to the rich and Lean side, they are to offer the catalyst which has a high rate of NO purification by the easy system, and its system.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The emission-gas-purification catalysts of this invention are a hydrocarbon, oxygen, and an emission-gas-purification catalyst used for the system which performs emission gas purification by contacting the exhaust gas containing NO_x to an oxide catalyst, and are characterized by an oxide having an acid site and a base point. And the acid site and the base point adjoin in an oxide catalyst. Moreover, this emission-gas-purification catalyst is NH₃. When the desorption temperature of NH₃ is measured by temperature programmed desorption, The desorption of NH₃ arises at the temperature of 250 degrees C or less, and an acid-strength ratio (area on the strength which is 250-350 degrees C), i.e., (area on the strength which is 150-250 degrees C), is 1.0 or more preferably 0.35 or more. CO₂ When the desorption temperature of CO₂ is measured by temperature programmed desorption, the desorption of CO₂ arises at 200-400 degrees C, and 0.4 or more are basic strength ratio, i.e., (area on the strength which is 300-500 degrees C)/(area on the strength which is 600-800 degrees C) preferably 0.2 or more. The emission-gas-purification catalyst of the various presentations by this invention is listed to below.

[0009] the emission-gas-purification catalyst of this invention -- the inside of the oxide of aluminum, and each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium -- at least -- or [kind] -- from -- it is characterized by being the becoming multiple oxide. And it is desirable, inside it is each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium to the oxide of aluminum that a kind makes 20-60-mol % contain especially 10-80-mol % and 20-70 mol [of twists]% at least. Moreover, in a catalyst, aluminum element and the element of Zr, Mg, Zn, and calcium have joined together through oxygen.

[0010] The emission-gas-purification catalyst of this invention has the good thing which consists of a kind at least among Ag and Co(es) which the above-mentioned multiple oxide was made to support, and is made to contain two to 8% of the weight to a multiple oxide. Moreover, for the particle of Ag, a path is 10-20nm and Ag particle is 0.3. What has particle size distribution with the following standard deviation is desirable.

[0011] Inside [it is each oxide of Sn, W, and Cu] infiltrates a kind into a multiple oxide at least, and the emission-gas-purification catalyst of this invention is added. 1.0-20-mol% of a kind of addition of each oxide of Sn, W, and Cu at least is desirable to a multiple oxide.

[0012] The emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates alkali metal, and is added. And each oxide of Li, Na, and K of alkali metal is a kind at least, and the addition is good to consider as 1.0-8-mol % to a multiple oxide.

[0013] Moreover, the emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates the oxide of Mn, and is added. 20-80-mol% of the addition of Mn is desirable to a multiple oxide. And added Mn forms an oxide or a multiple oxide by tetravalence.

[0014] Furthermore, the emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates the oxide of rare earth elements, and is added. 1.0-5-mol % has the desirable addition of the oxide of rare earth to a multiple oxide.

[0015] The emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates a kind into a multiple oxide at least among Sn, W, and Cu, and is added. As for the addition of each oxide of Sn, W, and Cu, it is desirable that it is 1.0-20-mol % to a multiple oxide.

[0016] The emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates the oxide of alkali metal, and is added. The oxide of Li, Na, and K of the oxide of alkali metal is a kind at least, and, as for the addition, it is desirable that it is 1.0-8-mol % to a multiple oxide.

[0017] Moreover, the emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates the oxide of Mn, and is added. As for the addition of the oxide of Mn, it is desirable that it is 20-80-mol % to a multiple oxide. Added Mn is tetravalence and forms an oxide or a multiple oxide.

[0018] Furthermore, the emission-gas-purification catalyst of this invention infiltrates the oxide of rare earth elements, and is added. The oxide of rare earth is a kind of each oxide of Ce, Nd, and La at least, and, as for the addition, it is desirable that it is 1.0-5-mol % to a multiple oxide.

[0019] The emission-gas-purification catalyst of this invention has especially the desirable multiple oxide that consists of an alumina and a zirconia. The alumina-zirconium multiple oxide emission-gas-purification catalyst of this invention is tetragonal ZrO₂, when an X diffraction is measured. A peak appears, and if aluminum-27-NMR is measured, the sharp peak of aluminum of 6 coordination and 4 coordination will appear.

[0020] The emission-gas-purification catalyst of this invention is good to contain in the multiple oxide of each oxide of Ce, Sm, and calcium which especially consists of an alumina and a zirconia, and for a kind of content of each oxide of Ce, Sm, and calcium to carry out to 1.0-2-mol% of the total quantity of an alumina and a zirconia including a kind, at least.

[0021] The emission-gas-purification catalyst of this invention is characterized by consisting of a kind at

least among Pt(s), Rh(s), Ir(s), and Pd which the above-mentioned multiple oxide was made to support. A kind at least is good to make it contain one to 5% of the weight to a multiple oxide of Pt, Rh, Ir, and the Pd. It is desirable that Rh contains [a kind of Pt, Ir, and Pd] two to 5 times. Moreover, for the particle diameter of Pt, Rh, Ir, and Pd, Pt, Rh, Ir, and Pd particle are 0.3 at 2-10nm. It is desirable to have particle size distribution with the following standard deviation. In addition, about this particle diameter and the standard deviation of particle size distribution, it is the same as that of the above-mentioned.

[0022] Moreover, the emission-gas-purification system of this invention carries out the coat of one emission-gas-purification catalyst of the above 7-15 to honeycomb-like support, constitutes it, and is characterized by using for the emission gas purification of the automobile it runs with the empty fuel consumption of hyperoxia partly. And when using two or more this kind of catalyst beds, it is good a serial or to shunt and to install exhaust gas in two or more exhaust pipes from an engine, respectively.

[0023] Moreover, another emission-gas-purification system of this invention is what equipped the honeycomb or the tabular carrier surface with the catalyst bed for the emission-gas-purification catalyst of one of the above, and is characterized by contacting the exhaust gas which added a kind at least among oxygenated compounds, such as a hydrocarbon and alcohol, to a catalyst bed, and purifying it.

[0024] Each emission-gas-purification catalyst of this invention is used for the system which performs emission gas purification by contacting the exhaust gas containing a hydrocarbon, oxygen, and NOx to an oxide catalyst. The emission gas purification containing a hydrocarbon, oxygen, and NOx is attained by improving the selectivity of the reaction of NOx and a hydrocarbon among the reactions of NOx, the reaction of a hydrocarbon, oxygen, and a hydrocarbon. The oxide whose emission-gas-purification catalyst of this invention is a catalyst has the acid site and the base point. The electron configuration of NO has the description of having one electron in an antibonding orbital. Therefore, the base point is more advantageous to activation of NO than an acid site rather. Moreover, since it activates by the acid site, a hydrocarbon needs an acid site and a base point for a catalyst. The acid site and base point in this invention adjoin mutually, as shown in drawing 1. An acid site is in the location where a metallic element makes the grid of a crystalline, and a base point is formed when an oxygen atom exists in the interior of the lattice point. And since it activates after the hydrocarbon has adjoined NO, when these adjoin mutually, intermediate field can be formed easily and the reaction selectivity of NO and a hydrocarbon can be improved.

[0025] moreover -- as NOx -- other NO(s)2 of NO etc. -- it is. NO2 etc. -- ***** -- since reaction selectivity with a hydrocarbon is high compared with NO, NO2 grade is easily removable. Therefore, the rate of NOx purification becomes high as a result by activating NO and raising the reaction selectivity of NO and a hydrocarbon. Thus, since catalytic reaction is purifying NOx unlike absorption, it is not necessary to expose to reducing atmosphere intentionally.

[0026] Moreover, since the adsorption Lord will not be desorbed from a catalyst front face if too strong, if the active spot is not reproduced and the reinforcement of the acid site of a catalyst and a base point is too weak, it cannot activate the adsorption Lord. Therefore, the reinforcement of a suitable acid-base point is required. As for the emission-gas-purification catalyst of this invention, the reinforcement of an acid site has the acid strength which is extent which the desorption of NH3 produces at the temperature of 250 degrees C or less when the desorption temperature of NH3 is measured by NH3 temperature programmed desorption, and basic strength has the reinforcement which is extent which the desorption of CO2 produces at 200-400 degrees C, when the desorption temperature of CO2 is measured by CO2 temperature programmed desorption.

[0027] An oxide is an oxide of aluminum oxide and each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium which consists of a kind at least, and the emission-gas-purification catalyst of this invention can obtain the oxide which has an acid site and a base point by combining these and making a multiple oxide form. Creation of a catalyst can use the sol gel process created using a solution reaction. Since this technique can compound-ize an oxide in a solution using a chemical reaction, it can compound easily the catalyst which the acid site and the base point adjoined. Moreover, an acid site and a base point can be made to adjoin, when a kind of each oxide of aluminum, and Zr, Mg, Zn and calcium or two sorts or more of elements join together through oxygen. Furthermore, to the oxide of aluminum, if the addition more than a kind of each oxide of Zr, Mg, Zn, and calcium is 20-80-mol %, the reinforcement of an acid-base point will be in a suitable condition, and its amount of the will also increase. In presentation ratios other than this, the part which cannot carry out [****]-izing but exists as a simple substance increases, and the engine performance of emission gas purification cannot be obtained as a result.

[0028] The emission-gas-purification catalyst of this invention can carry out [low temperature]-izing of the reaction temperature by making a multiple oxide support a kind at least among a kind, or Pt, Rh, Ir and Pd

among Ag and Co. Moreover, reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x can be made high by making Rh indispensable, since Rh is the most effective in a reaction with NO_x when adding a kind at least among Pt, Rh, Ir, and Pd, adding a kind at least among Pt, Ir, and Pd to this, and adding Pt, Ir, and Pd two to 5 times to Rh. To a multiple oxide, the addition of Ag and Co is 2 - 8 % of the weight, and the addition of Pt, Rh, Ir, and Pd makes it 1 - 5 % of the weight to a multiple oxide.

[0029] If the reaction temperature of a catalyst has the high addition of Ag and Co at less than 2 % of the weight and the addition exceeds 8%, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low. Moreover, at less than 1 % of the weight, reaction temperature becomes [the addition of Pt, Rh, Ir, and Pd] high, and if the addition of Pt, Rh, Ir, and Pd exceeds 5 % of the weight, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low.

[0030] Moreover, the particle diameter of Ag is 10-20nm, and the particle diameter of Pt, Rh, Ir, and Pd is 2-10nm. If reaction temperature becomes [the particle diameter of Ag] high by less than 10nm and the particle diameter of Ag exceeds 20nm, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low. By less than 2nm, reaction temperature becomes [the particle diameter of Pt, Rh, Ir, and Pd] high, and if the particle diameter of Pt, Rh, Ir, and Pd exceeds 10nm, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low.

[0031] Ag, Pt, Rh, Ir, and Pd particle are 0.3. It is desirable to have particle size distribution with the following standard deviation, and it is 0.3. When it has particle size distribution with the above standard deviation, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x becomes low.

[0032] The emission-gas-purification catalyst of this invention can extend an effective reaction temperature region by adding a kind at least among each oxide of Sn, W, and Cu for Ag, the emission-gas-purification catalyst which comes to add any one sort at least among Co(es), or the catalyst which comes to add any one sort at least among Pt, Rh, Ir, and Pd. By adding Sn, W, and Cu, the combustion reaction of the hydrocarbon to temperature becomes loose, and the reduction reaction of NO_x arises as a result in a large temperature region. Moreover, since the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x becomes low and it is ineffective less than [1 mol %] if the addition of Sn, W, and Cu exceeds 20-mol %, it may be 1.0-20-mol % to a multiple oxide catalyst.

[0033] By adding alkali metal (Li, Na, K) for Ag, the emission-gas-purification catalyst which comes to add a kind at least among Co(es), or the catalyst which comes to add a kind at least among Pt, Rh, Ir, and Pd, the emission-gas-purification catalyst of this invention can adjust the reinforcement and the amount of an acid-base point, and can make reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x high. If eight-mol % is exceeded, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x becomes low, and since the addition of alkali metal is ineffective, it will be made into 1.0-8-mol % to an oxide catalyst at less than 1.0%.

[0034] Moreover, by adding the oxide of Mn for Ag, the emission-gas-purification catalyst which comes to add a kind at least among Co(es), or the catalyst which comes to add a kind at least among Pt, Rh, Ir, and Pd, the emission-gas-purification catalyst of this invention can consider an NO_x adsorption effect, and can make the rate of NO_x purification high. If an NO_x adsorption effect has the small addition of Mn oxide to a multiple oxide less than [20 mol %] and 80-mol % is exceeded, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low. Moreover, when added Mn makes an oxide or a multiple oxide form by tetravalence, an NO_x adsorption effect can be considered and the rate of NO_x purification can be made high. This is because the adsorption property of NO_x changes with the structures of Mn. The amount of adsorption of NO is NO although it is usually few NO₂. If it is made to change to a form, the amount of adsorption will increase remarkably. MnO₂ whose valence of Mn is 4 It excels in the oxidation property of NO and is NO₂ easily. It is generable. However, MnO₂ Since it is activity, if there are too many additions also about combustion of a hydrocarbon, the reaction selectivity of NO_x and a hydrocarbon will worsen. Therefore, it is desirable that Mn which the addition of Mn added at 20-80-mol % to the oxide catalyst makes an oxide or a multiple oxide form by tetravalence.

[0035] Furthermore, the emission-gas-purification catalyst of this invention can improve the thermal resistance of a catalyst by adding the oxide of rare earth (Ce, Nd, La) for Ag, the emission-gas-purification catalyst which comes to add a kind at least among Co(es), or the catalyst which comes to add a kind at least among Pt, Rh, Ir, and Pd. If the addition of rare earth exceeds five-mol % to an oxide catalyst, the reaction selectivity of a hydrocarbon and NO_x will become low, and it is 1.0. Since it is ineffective at under mol %, the addition of rare earth may be 1.0-5-mol % to a multiple oxide.

[0036] Ce, Sm, or calcium added to the multiple oxide of an alumina and a zirconia tends to react with a zirconia, and it is effective in accommodation of the acid-base reinforcement by it, and the addition is used as an oxide from the point of acid-base reinforcement, and is suitable to a multiple oxide. [1-2 mol% of]

[0037] The emission-gas-purification system of this invention can be used for the emission-gas-purification system of the automobile which has the system it runs with the empty fuel consumption of hyperoxia at least by the part.

[0038] the emission-gas-purification catalyst which comes to add a kind at least among Pt, Rh, Ir, and Pd -- honeycomb-like support -- a coat, when using an emission-gas-purification catalyst In order to make space velocity of exhaust gas small and to make the rate of purification high, the volume of a honeycomb mold catalyst is set to 1.3-4.0l., the exhaust pipe of exhaust gas has separated or more into at least two from the catalyst bed behind, an exhaust pipe separates or more into at least two, and a catalyst bed is installed in each. Moreover, since this catalyst has low reaction temperature, installing in the under floor of an automobile is desirable.

[0039] Since the reducing agent of NOx can use alcohol and CO in addition to a hydrocarbon, the emission-gas-purification system of this invention can be used for a hydrocarbon, alcohol, and the system that a kind is added [system] in exhaust gas at least among COs, and contacts exhaust gas for this catalyst using the catalyst which comes to carry out the coat of the emission-gas-purification catalyst to a honeycomb or tabular support.

[0040]

[Embodiment of the Invention]

(Example 1) Added aluminum isopropoxide (AlOOH) to 80-degree C hot water, and added zirconium nitrate to this, and agitate for several hours, it was made to react at 80 degrees C, and gel was produced. After drying the obtained gel, it heat-treated at 700 degrees C for 5 hours, and the alumina-zirconia catalyst was acquired. The presentation of an alumina-zirconia catalyst produced what made the mole fraction of the zirconia to an alumina 0, 5, 10, 20, and 50 or 80,100%.

[0041] The result of having measured respectively the acid strength and basic strength of the alumina-zirconia catalyst produced to drawing 2 and drawing 3 by NH3 temperature programmed desorption and CO2 temperature programmed desorption (TPD) was shown. Measurement of NH3 temperature programmed desorption and CO2 temperature programmed desorption was performed as follows. It is 0.5g of catalysts to the coil center section made from a quartz. It is filled up, after pretreating in 500-degree-Chelium air current for 2 hours, it cools, and it was made to adsorb until NH3 or CO2 gas was saturated with 150 degrees C. It was made to **** with the programming rate of 10 degrees C / min in helium gas 100 ml/min after that, and desorption temperature was measured for desorption gas using the thermal conductivity detector for gas chromatographs. Table 1 shows an acid-strength ratio and a basic strength ratio.

[0042]

[Table 1]

表 1

| ZrO ₂ (モル%) | 0 | 4.8 | 10 | 20 | 50 | 80 | 100 |
|------------------------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| 酸強度比 | 0.647 | 0.30 | 0.767 | 1.526 | 1.10 | 0.111 | 0.133 |
| 塩基強度比 | 0.10 | 0.08 | 0.14 | 0.41 | 1.01 | 0.26 | 0.16 |

[0043] Also in presentation [which], as for an alumina-zirconia catalyst, the desorption of NH3 and CO2 is observed. Therefore, it turns out that the alumina-zirconia catalyst has the acid site and the base point. Moreover, it is NH3 by adding a zirconia to an alumina. And CO2 It turns out that desorption temperature becomes low. That is, it sets to the multiple oxide which consists of 20-mol % of a zirconia to an alumina and this alumina, and is NH3. It sets to the multiple oxide which consists of a zirconia which gets down by the low temperature side whose peak value of a desorption temperature field is 180-250 degrees C (drawing 2), and hits an alumina and 50-mol% of this alumina, and is CO2. The desorption temperature field is also depended on the 620-500-degree C low temperature side (refer to drawing 3). Since the fall of desorption temperature corresponds to the fall of the reinforcement of an acid and a base, by adding a zirconia to about 50 mol % shows that the reinforcement of an acid and a base falls. Drawing 4 is ZrO2. It is the diagram showing the relation between an amount, an acid-strength ratio, and a basic strength ratio. it is shown in drawing -- as -- 2Oaluminum3 principal component -- receiving -- a basic strength ratio -- 0.2 if it is above - - an acid-strength ratio -- 1.0 or more -- it is -- ZrO2 a principal component -- receiving -- a basic strength ratio -- 0.2 or more -- an acid-strength ratio -- 0.35 the above or an acid-strength ratio -- 0.9 or more are the

basic strength ratio or more by 1.0.

[0044] The result of NO reduction activity trial of each catalyst was shown in drawing 5. In addition, the experiment set space velocity (SV) to 20000 using the reactant gas (A) of the presentation shown below, and measured NO invert ratio to reaction temperature.

[0045] Reactant gas (A)

NO=1000ppm O₂=10%C₃H₆=1000ppm carrier gas: -- the reference to N₂ drawing 5 sake -- an alumina and each zirconia -- the result about independent was also shown. As drawing 5 shows, by adding a zirconia to an alumina shows that a reaction temperature region low-temperature-izes at 550-610 degrees C, and NO invert ratio also improves to 40 to 70% further. However, in a zirconia independent, only about 35% of rate of purification can be obtained.

[0046] Furthermore, NH₃ of drawing 2 and drawing 3 Temperature programmed desorption and CO₂ The acid-strength ratio and the basic strength ratio were defined as follows using the result measured by temperature programmed desorption.

[0047] Acid-strength ratio =(area of 150-250 degrees C on the strength)/(an area of 250-350 degrees C on the strength)

Basic strength ratio =(area of 300-500 degrees C on the strength)/(an area of 600-800 degrees C on the strength)

Thus, the acid for which it asked, and the basic strength ratio were shown in Table 1. When the relation of these values and rates of purification of a catalyst is seen, it turns out that it has such a high rate of purification that an acid and a basic strength ratio are large.

[0048] Table 2 asks for the point that the rate of NO purification is the highest than drawing 5, and its reaction temperature. It is ZrO₂ to aluminum 2O₃. By making an amount into 5-80-mol %, 60% or more of rate of purification is obtained, and 65% or more of rate of purification is especially obtained at 7-70-mol %. For the rate of purification, the reaction temperature in a peak is ZrO₂. It becomes so low that an amount increases, and by 40-mol %, it becomes 530 degrees C at 535-degree-C and 60-mol %, and becomes 525 degrees C at 80-mol %.

[0049] As mentioned above, 65% or more of high rate of purification was able to be obtained especially at low temperature 590 degrees C or less by using a catalyst with the weak acid site and base point of reinforcement like an alumina-zirconia catalyst.

[0050]

[Table 2]

表 2

| 組 成 (モル比) | ガス入口温度 (℃) | NO浄化率 (%) |
|---|------------|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 630 | 57 |
| Al ₂ O ₃ - 5%ZrO ₂ | 610 | 60 |
| Al ₂ O ₃ -10%ZrO ₂ | 580 | 70 |
| Al ₂ O ₃ -20%ZrO ₂ | 560 | 72 |
| ZrO ₂ | 520 | 35 |

[0051] The result of having measured the X diffraction and 27 aluminum-NMR (nuclear magnetic resonance) of an alumina-zirconia catalyst which were produced by this example is shown in drawing 6 and drawing 7. According to the X diffraction shown in drawing 6, it is thought with the broadcloth peak considered to originate in an alumina-zirconia multiple oxide being observed that it is amorphous. Moreover, unlike the alumina independent case, the peak with a sharp alumina-zirconia was observed in 27 aluminum-NMR shown in drawing 7. The result of such NMR shows that change has arisen in the coupling case of aluminum circumference. namely, the thing for which a zirconia is added to an alumina -- Zr-O-aluminum -- what association has produced is presumed. Moreover, the tetragonal zirconia was observed when this catalyst was processed at 800 degrees C. In order to obtain a tetragonal zirconia at the temperature of about 800 degrees C, addition of Ce, Y, calcium, etc. is required and it does not usually generate in addition of aluminum. The catalyst of this invention was able to obtain the alumina-zirconia multiple oxide which cannot usually be obtained by using a sol gel process. Therefore, the structure of an alumina-zirconia catalyst has become like drawing 1, and it has the structure which the acid site and the base point adjoined.

Moreover, it is the same even when it has the condition of having adjoined by the particle of an alumina and a zirconia distributing to homogeneity, and a mutual particle's contacting, and contacting on a particle front face, even if association like Zr-O-aluminum does not generate. Thus, the catalyst which has a high rate of purification at the low temperature shown in the example 1 has characteristic structure, and it turned out that it is obtained when the structure compound-izes the oxide which has acidity, and the oxide which has basicity.

[0052] (Example 2) The activity trial same about components other than an alumina-zirconia as an example 1 was performed. In addition, the catalyst produced the presentation ratio as 1:1 by the mole ratio combining the oxide of Mg, Ti, Si, calcium, aluminum, Zr, Zn, and each Sr. The activity test result of each catalyst was shown in drawing 7 and drawing 8. As shown in drawing 8, it was aluminum2O3-ZnO and aluminum2O3-CaO and aluminum2O3-MgO which showed 45 - 80% of high rate of NO purification, and 420-500-degree C low temperature-ization as a result. When NH3 and CO2 temperature programmed desorption was measured and seen about these catalysts, it turned out that an acid-base point which was observed in the example 1 that reinforcement is comparatively weak exists. On the other hand, when aluminum2O3-TiO2, aluminum2O3-SrO, and the SiO2-ZrO2 grade which are shown in a catalyst with the low rate of NO purification, i.e., drawing 9, except aluminum2O3-ZnO and aluminum2O3-CaO and aluminum2O3-MgO measured NH3 and CO2 temperature programmed desorption, only as for the acid site, only the base point existed, or the result that the reinforcement of an acid-base point was strong was obtained. The result of having asked for the acid and the basic strength ratio like [catalyst / each] the example 1 is shown in Table 3.

[0053]

[Table 3]

表 3

| | | 酸強度比 | 塩基強度比 |
|------------------|--|-------|-------|
| 高 淨 化 率 | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ | 1.100 | 1.01 |
| | Al ₂ O ₃ -ZnO | 1.25 | 1.10 |
| | Al ₂ O ₃ -MgO | 1.60 | 0.86 |
| | Al ₂ O ₃ -CaO | 1.56 | 0.70 |
| | ZrO ₂ -CaO | 2.30 | 0.58 |
| 低 淨 化 率 | Al ₂ O ₃ -TiO ₂ | 0.08 | 0.65 |
| | Al ₂ O ₃ -SiO ₂ | 0.06 | 1.15 |
| | Al ₂ O ₃ -SrO | 1.54 | 0.06 |
| | SiO ₂ -ZrO ₂ | 1.22 | 0.12 |
| | MgO-CaO | 5.80 | 0.08 |

[0054] Table 3 is shown from the result of an activity trial in distinction from the rate catalyst of high purification, and the rate catalyst of low purification. Rate catalyst of high purification, i.e., aluminum2O3-ZnO, and aluminum2O3-CaO and aluminum2O3-MgO are, or more [an acid-strength ratio is 0.35 or more] 1.0, and a basic strength ratio is 0.2. It was above. On the other hand, as for the rate catalyst of low purification, it turns out that it does not have a value with whether small they are an acid and a basic strength gap and big both. aluminum2O3-SrO, MgO-CaO, and SiO2-ZrO2 Although the acid-strength ratio was 1.0 or more, the basic strength ratio was smaller than 0.2 or less. Moreover, for aluminum2O3-TiO2 and aluminum2O3-SiO2, although a basic strength ratio is 0.2 or more, an acid-strength ratio is 0.1. It was the following. Thus, it has an acid site and a base point like aluminum2O3-ZnO and aluminum2O3-CaO and aluminum2O3-MgO also with catalysts other than an alumina-zirconia, each reinforcement is weak, and, for an acid-strength ratio, a basic strength ratio is 0.2 or more in 0.35. For 1.0 or more and the former, 0.35 or more and the latter are [the former] 0.4 preferably above. When it was above, it turned out that it is effective as an NOx reduction catalyst.

[0055] Table 4 shows the rate of NO purification and reaction temperature when the rate of NO purification

is the highest. The rate of NO purification of this invention was 47% or more, and the reaction temperature was a low thing 500 degrees C or less.

[0056]

[Table 4]

表 4

| | 組 成 | ガス入口温度(℃) | NO浄化率(%) |
|-------------|-----------------|-----------|----------|
| 本 発 明 | Al_2O_3-ZnO | 500 | 71 |
| | ZrO_2-CaO | 440 | 47 |
| | Al_2O_3-CaO | 500 | 58 |
| | ZrO_2-CaO | 430 | 55 |
| | Al_2O_3-MgO | 460 | 56 |
| 比 較 例 | $MgO-CaO$ | 200 | 17.5 |
| | Al_2O_3-SrO | 380 | 15 |
| | SiO_2-ZrO_2 | 420 | 16 |
| | $SiO_2-Al_2O_3$ | 360 | 10 |
| | $Al_2O_3-TiO_2$ | 450 | 11 |

[0057] (Example 3) The Ag addition alumina-zirconia catalyst which infiltrated Ag into the alumina-zirconia catalyst (mole ratio 1:1) produced in the example 1, and made the alumina-zirconia multiple oxide support Ag was prepared. in addition, the addition of Ag -- an alumina-zirconia catalyst -- receiving -- 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, and 8. -- 0 and 10 The thing of weight % was produced.

[0058] Drawing 10 is a line which shows the result of NO reduction activity trial of each catalyst. A test method is reactant gas (A) of the presentation shown below, and SV was performed by 20000.

[0059] Reaction temperature low-temperature-ized by adding Ag two to 10% of the weight. The result of the catalyst which added Ag was also shown in the alumina at drawing 10 for reference. When the alumina was compared with the alumina-zirconia, even when Ag is added, the difference is observed by reaction temperature, and it turned out that the acid-base property (structure where the reinforcement of acid-base is suitable and an acid site and a base point adjoin) of an alumina-zirconia catalyst is effective in the reduction reaction of NO. The rate of NO purification was done and 340-520-degree C low temperature-ization was able to do reaction temperature 45 to 70%. Moreover, in order to investigate the thermal resistance of an Ag addition alumina-zirconia catalyst, the activity trial was performed about what processed 850 degrees C of Ag addition alumina-zirconia catalysts for 50 hours. As shown in drawing 11, the decline in the rate of purification was not seen for the Ag addition alumina-zirconia catalyst after 850 degrees C and 50-hour processing, but it turned out that the Ag addition alumina-zirconia catalyst is excellent in thermal resistance.

[0060] Similarly Table 5 shows gas inlet temperature and the rate of NO purification about the amount of Ag. Reaction temperature becomes low as the amount of Ag increases, and it is 0.5%. A fall with a reaction temperature of about 18 degrees C [per %] or more is obtained from 510 degrees C. Reaction temperature (degree C) becomes below the value calculated with the amount +517 of -18.3xAg. 50% or more of rate of NO purification is obtained at 370-500 degrees C.

[0061]

[Table 5]

| 組 成 | ガス入口温度 (℃) | NO 浄化率 (%) |
|-------------------------|------------|------------|
| $Al_2O_3-ZrO_2-0.5\%Ag$ | 510 | 65 |
| -1.0%Ag | 470 | 72 |
| -2.0%Ag | 430 | 63 |
| -5.0%Ag | 410 | 64 |
| -8.0%Ag | 370 | 50 |
| -10%Ag | 330 | 48 |
| $Al_2O_3-2.0\%Ag$ | 470 | 48 |

※
○

[0062] Next, the activity trial of the catalyst to which water was added 10% to reactant gas (A), and the zirconia addition of an Ag addition alumina-zirconia was changed was performed, and the effect of water was investigated. The percentage reduction of the rate of NO purification when adding water to drawing 12 is shown. This percentage reduction shows the average in 400-600 degrees C of reactant gas inlet temperatures. 2%Ag/which added the zirconia to Ag/aluminum 2O3 2%, and increased the rate of the zirconia in an alumina-zirconia multiple oxide with 10 and 20 or 50-mol % like illustration (aluminum2O3-10 mol %ZrO2), With each catalyst of 2%Ag/(aluminum2O3-20 mol %ZrO2) and 2%Ag/(aluminum2O3-50 mol %ZrO2), by adding a zirconia showed that a water resisting property improved.

[0063] Although the hydrocarbon was used for the reducing agent and the catalyst engine performance had been evaluated until now, the catalyst property at the time of using other reducing agents was evaluated. The used reducing agent used ethanol on behalf of the oxygenated compound. In addition, measurement was performed instead of C3H6 in reactant gas (A) using 2%Ag / (aluminum2O3-50 mol %ZrO2) catalyst by carrying out isoconcentration addition of the ethanol with C3H6. Consequently, 75% of rate of NO purification was obtained at 300 degrees C.

[0064] Moreover, the same engine performance as a place in which the experiment with the same said of Co addition was conducted was obtained. Thus, by adding Ag and Co, even if it used reducing agents other than a hydrocarbon, NO was removable.

[0065] Since an Ag addition alumina-zirconia catalyst does not have a function as a three way component catalyst, the three way component catalyst which consists of Pt and Rh must be installed after an Ag addition alumina-zirconia catalyst. Then, the laminating of the three way component catalyst which consists of an Ag addition alumina-zirconia catalyst, Pt, and Rh is carried out, and it is 20min about the gas of SUTOIKI (0.5% of oxygen densities), and Lean's (10% of oxygen densities) gas. It introduced into the catalyst bed by turns in the cycle, and the activity trial was performed. In addition, SUTOIKIGASU was performed by SV60000 using reactant gas (C) using the reactant gas (B) with which lean gas showed the presentation of each reactant gas below.

[0066] (Example 4) Pt and Rh were infiltrated into the alumina-zirconia catalyst (mole ratio 1:1) produced in the example 1, and the noble-metals addition alumina-zirconia catalyst which added Pt and Rh to the alumina-zirconia multiple oxide was prepared. in addition, the addition of noble metals -- an alumina-zirconia catalyst -- receiving -- 0.5, 1.0, 2.0, and 5. -- 0 and 8.0 The thing of weight % was produced.

[0067] It is the diagram having shown the result of NO reduction activity trial of each catalyst in drawing 13 . The trial performed SV as 60000 using reactant gas (B).

[0068] Reactant gas (B)

NO=600ppm O2=10%C3H6=600ppm CO2=10%CO=200ppm By making this multiple oxide support noble metals two to 8% of the weight H2O= 10%, reaction peak temperature low-temperature-ized with 220-250 degrees C. Since the exhaust gas temperature of an automobile is 200-450 degrees C, it can be said that the catalyst which added noble metals is effective as a catalyst for automobiles. Similarly Table 6 shows gas inlet temperature and the rate of NO purification. The thing beyond the value asked for the peak value (%) of the rate of NO purification by reaction temperature (degree-C) $x(-1.47)+375$ is obtained.

[0069]

[Table 6]

| 組 成 | ガス入口温度 (℃) | NO 浄化率 (%) |
|---|------------|------------|
| Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -0.5%Pt-Rh | 245 | 30 |
| -1.0%Pt-Rh | 243 | 45 |
| -2.0%Pt-Rh | 240 | 72 |
| -5.0%Pt-Rh | 230 | 72 |
| -8.0%Pt-Rh | 220 | 52 |
| Al ₂ O ₃ -2.0%Pt-Rh | 240 | 52 |

表 6

[0070] The result of the catalyst which added noble metals is also shown in an alumina at drawing 13 for reference. If an alumina is compared with an alumina-zirconia, even when noble metals are added, the difference is observed by reaction temperature, and it can be said that the acid-base property of an alumina-zirconia catalyst is effective in the reduction reaction of NO. However, since reaction temperature is 200-300 degrees C, a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst must install a catalyst near the exhaust gas outlet in an under floor. It is enough if there are 700 degrees C and thermal resistance which is equivalent to processing for 50 hours in a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst from such conditions. Then, the activity trial was performed about what processed a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst and 700 degrees C of Pt-Rh addition alumina catalysts for 50 hours.

[0071] As the result was shown in drawing 14, although, as for the Pt-Rh addition alumina catalyst, the rate of purification fell about 20%, most decline in the rate of purification was not seen for the noble-metals addition alumina-zirconia catalyst after 700 degrees C and 50-hour processing, but it turned out that the noble-metals addition alumina-zirconia catalyst is excellent in thermal resistance. Therefore, a catalyst can be installed near the exhaust gas outlet in an under floor. Moreover, since a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst has the function as a three way component catalyst to remove NO_x, a hydrocarbon, and three kinds of gas constituents of CO to coincidence, it does not need to install the three way component catalyst which consists of Pt and Rh after a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst. Therefore, the amount of a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst can be made [many]. Then, the amount of a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst is doubled, and it is 20min about the gas of SUTOIKI (0.5% of oxygen densities), and Lean's (10% of oxygen densities) gas. It introduced into the catalyst bed by turns in the cycle, and the activity trial was performed. In addition, SUTOIKIGASU was performed by SV60000 using reactant gas (C) using the reactant gas (B) with which lean gas showed the presentation of each reactant gas below. Consequently, an average of 60% of rate of purification was able to be obtained with the exhaust gas of a wide range oxygen density.

[0072] Reactant gas (B)

NO=600ppm O₂=10%C₃H₆=600ppm CO₂=10%CO=200ppm H₂O= 10% reactant gas (C)

NO=1000ppm O₂=0.5%C₃H₆=1000ppm CO₂=10%CO=5.0% H₂ -- when the experiment with the same said of the alumina-zirconia catalyst which added Pd and Ir instead of Pt was conducted, O= 10% H₂= 6 ppm of engine performance in which Ir is equivalent were obtained again, although some rates of purification became low compared with Pt in Pd. Thus, NO_x was able to be removed, without being dependent on an oxygen density as an automobile catalyst by adding noble metals.

[0073] (Example 5) Sn, W, Cu, alkali metal (Na, Li, K), Mn, and rare earth elements (Ce, Nd, La) were infiltrated into the 1.6%Pt0.6%Rh addition alumina-zirconia catalyst (mole ratio 1:1) produced in the example 4, and the catalyst was prepared. In addition, the addition of each additive produced 1.0, 5.0, 10 and 20, and 50-mol % of a thing to the alumina-zirconia catalyst. The result of NO reduction activity trial of each catalyst was shown in drawing 15 - drawing 17. In addition, using reactant gas (B), the experiment set SV to 60000 and measured the rate of NO purification to reaction temperature.

[0074] The result of the catalyst which added Sn, W, Cu, Na, K, and Li 5% to drawing 15 was shown as one example. By adding Sn, W, Cu, Na, K, and Li showed that 250-600 degrees C of reaction temperature regions became broad, and the rate of purification also became 40% or more. Moreover, 1 - 5% of thing of the addition was the most effective than the experiment to which the addition was changed. Addition 50% produced decline in an extreme invert ratio. This showed that the limitation of an addition was about 20 mol %.

[0075] drawing 16 -- the oxide of Ce, La, and Nd -- five-mol % -- the added result was shown. While the

peak temperature of a reaction low-temperature-ized by adding Ce, La, and Nd, thermal resistance improved. Moreover, the 1-5-mol % of thing of the addition was the most effective than the experiment to which the addition was changed. 50-mol % -- addition produced decline in an extreme invert ratio. This showed that the limitation of an addition was about 20 mol %.

[0076] While a reaction temperature region becomes broad by adding Mn, it is 20min about SUTOIKIGASU of 0.5% of oxygen densities, and 10% of lean gas. When it introduced into a catalyst bed by turns in a cycle, and changing an oxygen density from 0.5 % to 10% so that drawing 17 may see, the average of the rate of NO purification improved because a speed of response becomes slow. Moreover, it turned out that an addition has the effectiveness to an alumina-zirconia at the 20-80-mol time of %.

[0077] The result with the same said of the alumina-zirconia catalyst which made Ag support instead of above-mentioned Pt-Rh was obtained by the result of a more than in this example. Therefore, it is also effective in a noble-metals addition alumina-zirconia catalyst to add Sn, W, Cu, alkali metal (Li, Na, K), Mn, and rare earth elements (Ce, Nd, La). Furthermore, although the rate of NO purification was inferior to the alumina-zirconia catalyst, the effectiveness of having infiltrated Sn, W, Cu, alkali metal (Li, Na, K), Mn, and rare earth elements (Ce, Nd, La) also about each catalyst of aluminum₂O₃-ZnO and aluminum₂O₃-CaO, aluminum₂O₃-MgO, ZrO₂-CaO, and MgO-ZrO₂ was the same.

[0078] (Example 6) Added aluminum isopropoxide to 80-degree C hot water, added a cerium nitrate, nitric acid samarium, or a calcium carbonate to this, and added zirconyl further, and agitate for several hours, it was made to react at 80 degrees C, and gel was produced. After drying the obtained gel, it heat-treated at 850 degrees C for 5 hours, and Ce, Sm, and a calcium addition alumina-zirconia catalyst were acquired. Pt and Rh are sunk into these, 700 degrees C is heat-treated for 5 hours, and it is 1.6%Pt0.3%Rh/M-aluminum₂O₃-ZrO₂. The catalyst was prepared. The result of having set SV to 60000 using reactant gas (B) like [catalyst / each] the example 4, and having performed the activity trial was shown in drawing 18.

[0079] Reaction temperature indicated an average of 60% of NO invert ratio to be also each catalyst at 250-400 degrees C. Moreover, it is an oxygen density 0.5% When it carried out and the activity trial was performed, NO was removable 100% at the temperature of 250 degrees C or more. 0.5% of moreover, oxygen densities After examining, when it changed to 10% of oxygen densities and examined, 250-400 degrees C was able to show an average of 70% of NO invert ratio, and the rate of purification was able to be improved. Thus, by adding, before gelling an additive, the additive was able to be high-distributed on the alumina-zirconia and the rate of NO purification high as the result was able to be obtained. Moreover, the rate of purification was able to be improved by adding before gelation similarly also about additives, such as Sn, W, Cu, and Li. However, since it was easy to react with a zirconia about calcium, Sm, and Ce and calcium, Sm, and Ce had moderate basicity further, adjustment of acid-basic strength became more effective, especially it was effective.

[0080] Then, it is 1.6%Pt0.3%Rh/Ce-aluminum₂O₃-ZrO₂ next. The oxygen density was changed to 0.5 % and 10% timely about the catalyst, and 300-degree-C steady reaction was performed. The result was shown in drawing 19. Although such a trial takes into consideration the oxygen density change at the time of actual automobile transit, change is hardly looked at after a 60-minute reaction in the time of the Lean stationary by the rate of NO purification. Therefore, even if the exhaust gas of a lean burn engine loading vehicle does not change a gas presentation intentionally by using this catalyst, it can be said that 60% or more of rate of purification is maintainable.

[0081] (Example 7) 1.6%Pt0.3%Rh/Ce-aluminum₂O₃-ZrO₂ In order to evaluate the thermal resistance of a catalyst, the activity trial was performed having used SV as 60000 using reactant gas (B) like [what / was processed at 600,700,850 degrees C for 50 hours] the example 4. The result was shown in drawing 20. Moreover, the result of 2O1.6%Pt0.3%Rh/aluminum₃ catalyst processed at 850 degrees C for 50 hours for reference and 1.6%Pt0.3%Rh/aluminum₂O₃-ZrO₂ catalyst was also shown. 1.6%Pt0.3%Rh/Ce-aluminum₂O₃-ZrO₂ A catalyst does not almost have change in the rate of purification. Moreover, it turns out that thermal resistance improves from an alumina by adding a zirconia and adding Ce further. Thus, while multiple-oxide-izing, thermal resistance was able to be improved by adding Ce, Sm, and calcium.

[0082] (Example 8) Drawing 21 is the diagram showing relation with gas inlet temperature in case the rate of NO purification shows a peak. The catalyst concerning this invention is the thing of the black dot mark, and the rate y of NO purification (%) is $0.09x$ gas inlet temperature (degree-C) $x-0.14$. The rate of NO purification and reaction temperature beyond the value calculated are obtained. The thing which has a value high 10% or more and which is asked especially for the thing about this invention by this straight line is obtained. Moreover, aluminum₂O₃-ZrO₂ concerning this invention As for the catalyst which supported Ag, the rate of NO purification beyond the value asked for the rate y of NO purification (%) by $0.22 x$ gas inlet

temperature (degree-C) x-31 is obtained. Therefore, especially in the catalyst which does not support a metal, the rate of NO purification is 36% or more above 400 degrees C, and the rate of NO purification per exhaust gas temperature of 1 degree C is 0.09%. Above, about what supported Ag, the rate of NO purification is 50% or more at the gas inlet temperature of 370 degrees C or more, and the rate of NO purification per exhaust gas temperature of 1 degree C is 0.22%. The above is obtained.

[0083] The catalyst which consists of a multiple oxide in this example is above A straight line, and the rate of NOx purification has at 400 degrees C, and has it 55% or more at 45% or more and 600 degrees C by 500 degrees C 35% or more.

[0084] Moreover, the rate of NOx purification is 200-250 degrees C, and it has what supported the metal catalyst of Pt-Rh to the multiple oxide 30% or more per 1% of ratios to the multiple oxide of 55% or more or said metal catalyst.

[0085] Furthermore, as shown in B straight line, the rate of NOx purification has at 350 degrees C, and has what the metal catalyst of Ag supported to the multiple oxide 75% or more at 50% or more and 500 degrees C by 400 degrees C 40% or more.

[0086] (Example 9) 1.6%Pt0.3%Rh/Ce-aluminum2O3-ZrO2 shown in the example 6 500g of catalysts was produced by the particle system 10 micrometers or less, alumina sol 300g, ethylene glycol, and water were added to this, and the honeycomb coating solution was produced. Next, elliptic-cylinder-like 1.7l. made from cordierite After dipping the honeycomb in the coating solution and pulling up it, the Ayr blow was carried out, excessive liquid was removed, and it dried at 150 degrees C. After repeating this actuation several times, it processes for 20 minutes at 500 degrees C, and it is 1.7l. Two honeycombs were produced.

[0087] Casing of dedication of this catalyst was crowded and it attached in the bottom of the 3000 cc automatic car floor of lean burn engine loading. In addition, two catalysts were used, and arrangement of these catalysts also considered the arrangement configuration of a catalyst while performing the performance evaluation of a catalyst about the case where it has arranged to the serial to an exhaust gas style, and the case where it has arranged to juxtaposition as shown in drawing 23, as shown in drawing 22. After attaching a catalyst in the under floor of an automobile, in order to age a catalyst, it ran at the rate of 60 km/h with air-fuel ratios 14.3-14.8 for 30 minutes.

[0088] Next, using the NOx meter of a KEMIRUNESSENSU method connected with sampling tubing attached to each inlet port and outlet of a catalyst like illustration at it, the NOx concentration before and behind a catalyst bed is measured, and it is an air-fuel ratio 21.0. It asked for the rate of NOx purification at the time of 60 km/h stationary transit. The thermocouple was set to a catalyst inlet port and each outlet with it, and the temperature of each location was measured. The result is shown in Table 7.

[0089]

[Table 7]

表 7

| | | NOx 浄化率 (%) | |
|-------------|-----|-------------|---------|
| | | 直 列 | 並 列 |
| 走 行 1 分 後 | | 5 8 % | 6 8 % |
| 走 行 5 分 後 | | 4 8 % | 6 6 % |
| 走 行 1 0 分 後 | | 5 0 % | 6 4 % |
| 触媒温度 | 入 口 | 2 3 0 ℃ | 2 3 0 ℃ |
| | 出 口 | 3 1 0 ℃ | 2 7 0 ℃ |

[0090] In the result, when two catalysts are used, the rate of NOx purification is [the direction arranged to juxtaposition] high rather than arranging to a serial. This is because the difference has arisen to the temperature of a catalyst, and when it is a serial, it is because the inlet temperature of a latter catalyst bed becomes high and the rate of purification of a latter catalyst becomes low. For example, it of the catalyst bed of serial arrangement was 50% after [of transit] 10 minutes to the rate of NOx purification of the catalyst bed of a parallel arrangement being 64%. Although catalyst bed inlet temperature is the same 230 degrees C in the catalyst bed of a parallel arrangement, and the catalyst bed of serial arrangement, catalyst full force opening temperature is 270 degrees C in the catalyst bed of a parallel arrangement, and this is lower than

310 degrees C of the catalyst bed of serial arrangement. This showed that the juxtaposition was more effective as arrangement of a catalyst. By using the catalyst of a multiple oxide layer for an engine side especially to serial arrangement of drawing 22, and using what supported the metal catalyst to the after that style side, 350-550 degrees C can be performed by the former, and purification at 200-300 degrees C can be efficiently performed by the latter.

[0091] Moreover, although the honeycomb was coated with the catalyst which production of an alumina-zirconia catalyst produced gel using the sol gel process, dried this, and was used as powder, since it is producing with the sol gel process, while there is before gelation (i.e., a fluidity), it is also possible to coat a direct honeycomb. Furthermore, although alumina sol is used as a binder in the case of honeycomb coating, it can rate[of high purification]-ize further by using the sol of a multiple oxide like the alumina-zirconia sol produced to this binder. Moreover, NOx concentration is also the small engine performance of a catalyst and a small comparatively low thing, in the case of the automobile with few the emission-gas-purification catalysts of 1000 cc class and the Lean regions which can respond, it is coating a honeycomb with a three way component catalyst using the sol of a multiple oxide like an alumina-zirconia sol as a binder, and it can offer the catalyst for the automobiles of 25 or more lean burn correspondences with a combustion air-fuel ratio, for example.

[0092]

[Effect of the Invention] In order to purify the exhaust gas containing a hydrocarbon, oxygen, and NOx according to this invention Since the acid site and the base point were constituted from a multiple oxide which it adjoins and has, an emission-gas-purification processing catalyst The catalyst which could be activated after the hydrocarbon had adjoined NOx, could form intermediate field easily, could improve the reaction selectivity of NOx and a hydrocarbon, and could remove nitrogen oxides at low temperature in the exhaust gas of hyperoxia by catalytic reaction, and was excellent in thermal resistance can be offered.

[Translation done.]

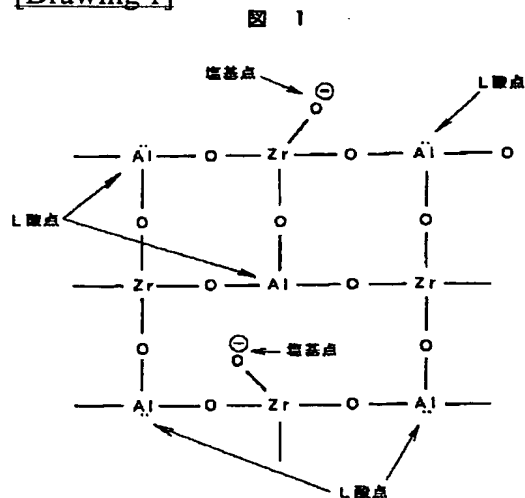
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

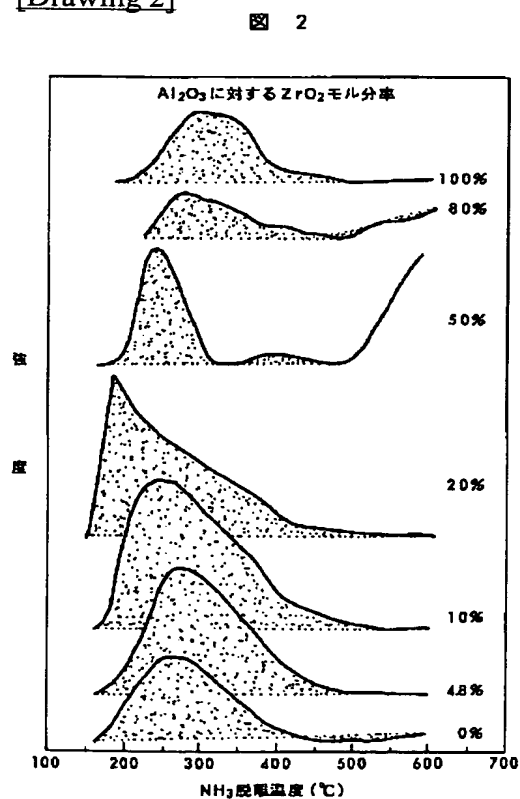
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

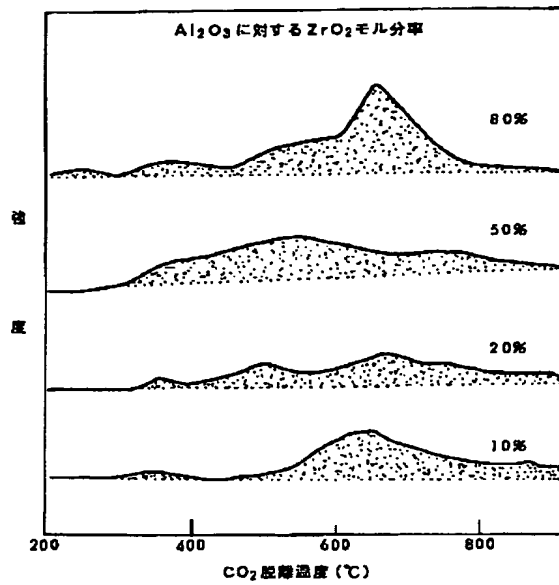


[Drawing 2]



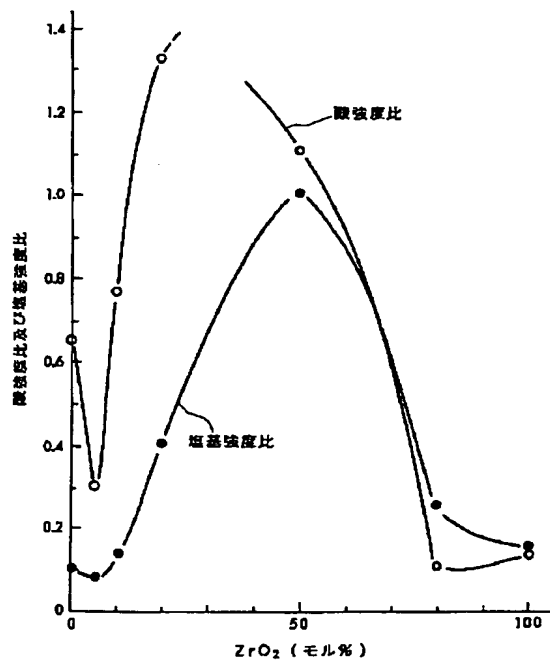
[Drawing 3]

図 3



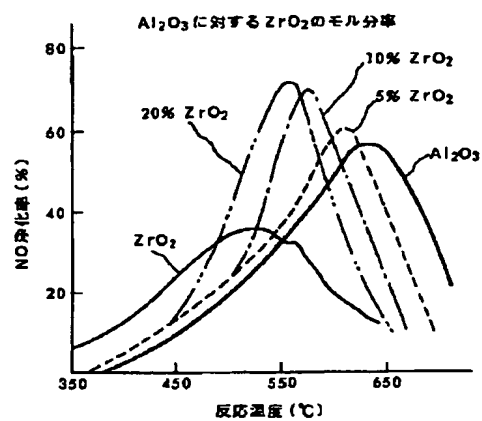
[Drawing 4]

図 4



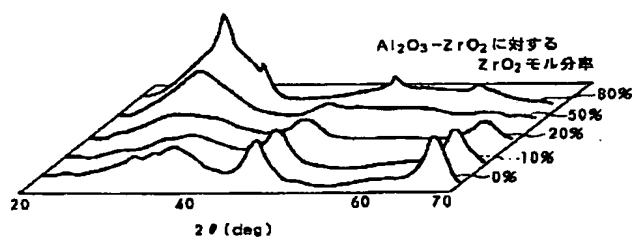
[Drawing 5]

図 5



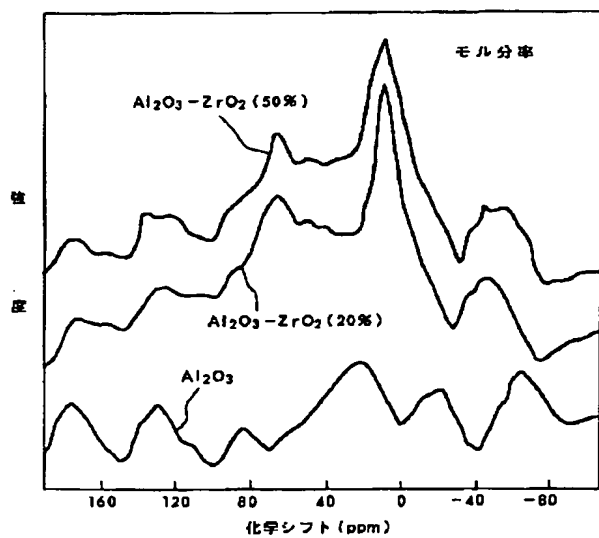
[Drawing 6]

図 6



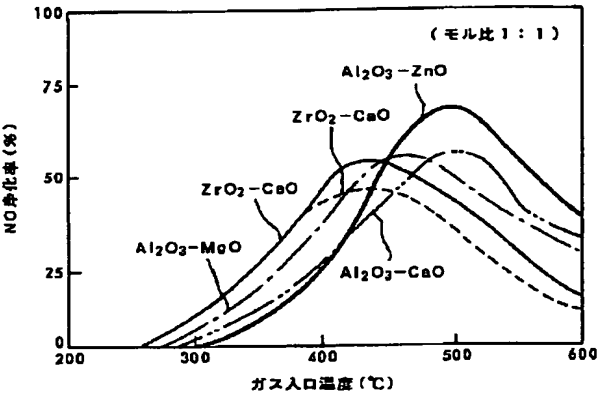
[Drawing 7]

図 7



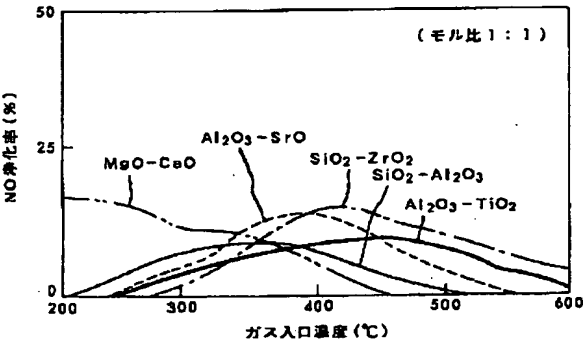
[Drawing 8]

図 8



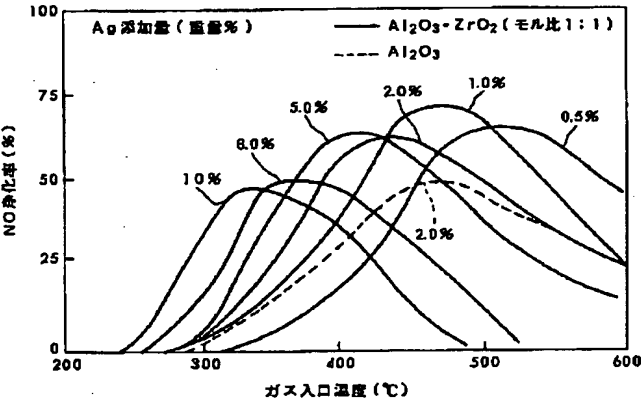
[Drawing 9]

図 9



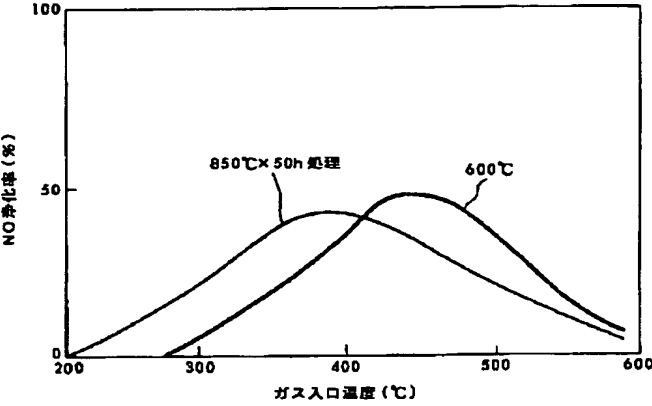
[Drawing 10]

図 10



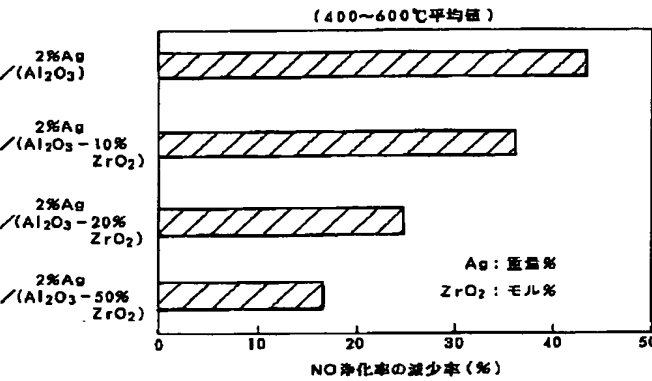
[Drawing 11]

図 11



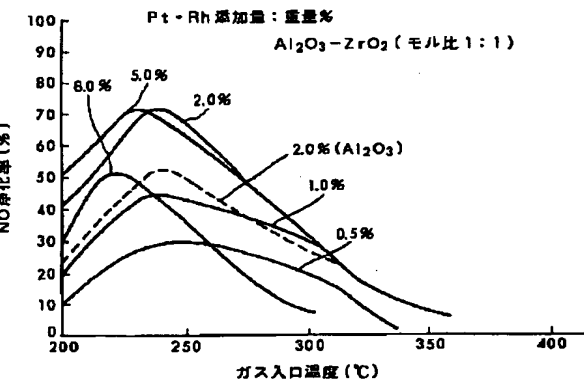
[Drawing 12]

図 12



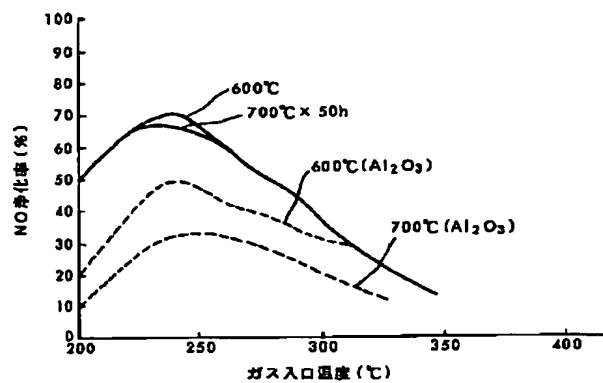
[Drawing 13]

図 13



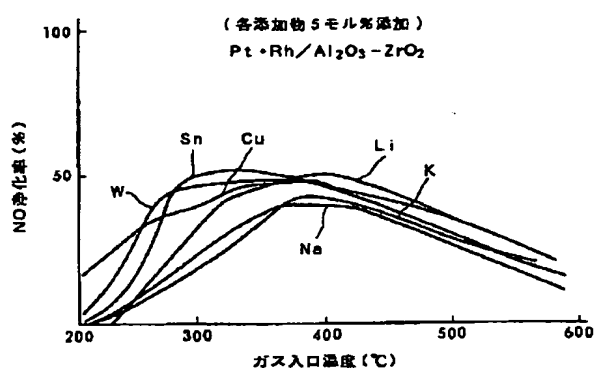
[Drawing 14]

図 14



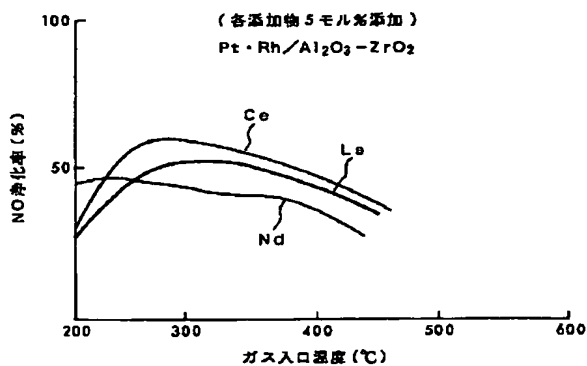
[Drawing 15]

図 15



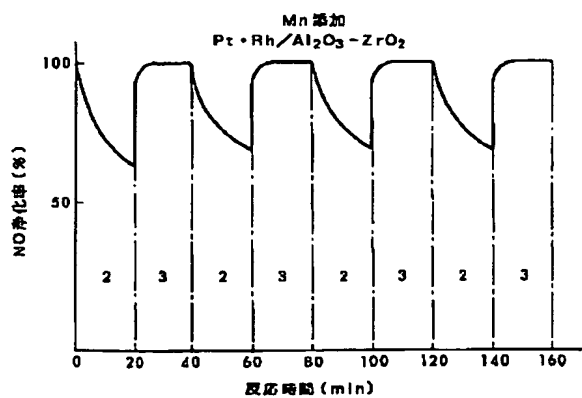
[Drawing 16]

図 16



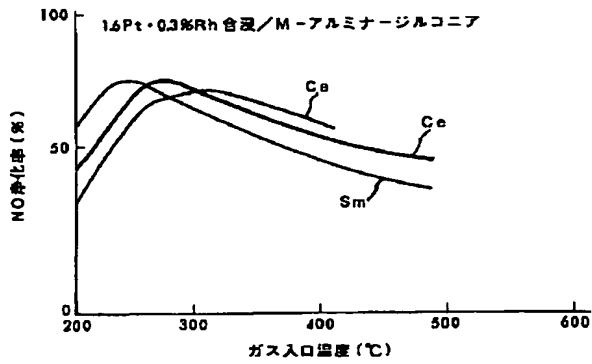
[Drawing 17]

図 17



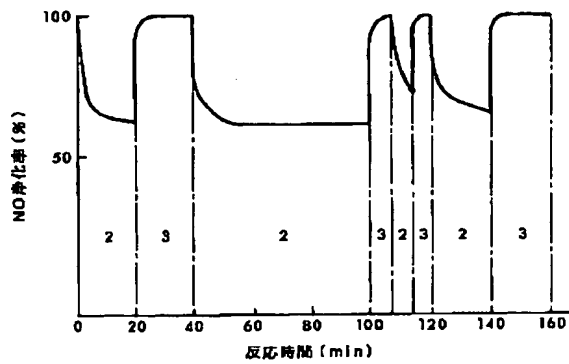
[Drawing 18]

図 18



[Drawing 19]

図 19



[Drawing 20]

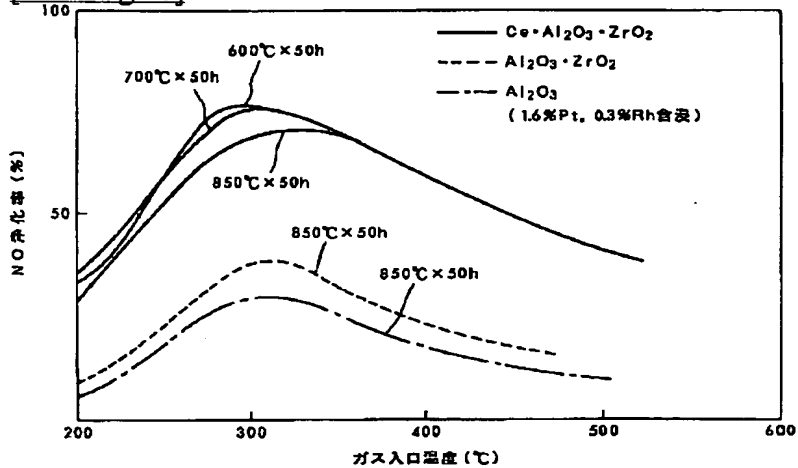
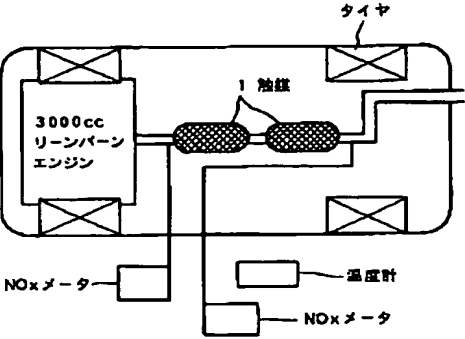


図 20

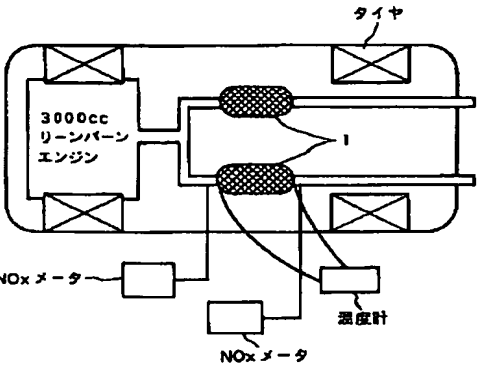
[Drawing 22]

図 22



[Drawing 23]

図 23



[Drawing 21]

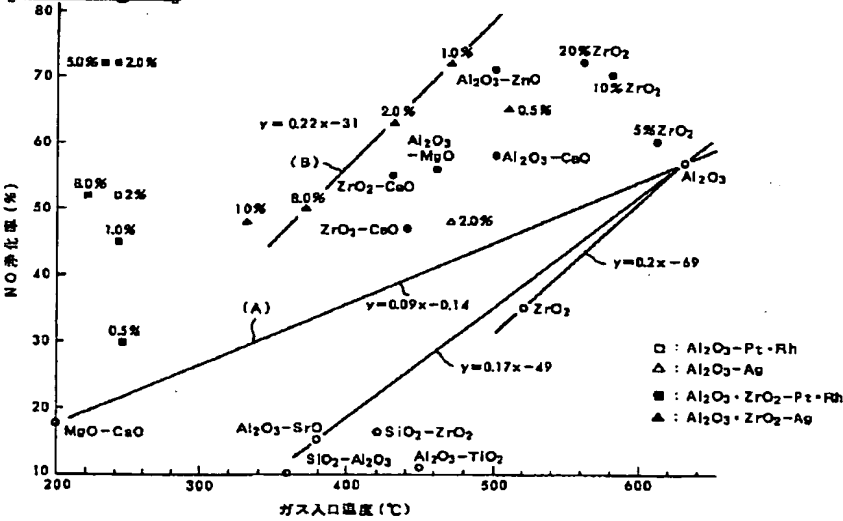


図 21

[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09024274 A**(43) Date of publication of application: **28.01.97**

(51) Int. Cl.

B01J 23/02**B01D 53/86****B01D 53/94****B01J 21/06****B01J 21/10****B01J 23/04****B01J 23/06****B01J 23/10****B01J 23/14****B01J 23/30****B01J 23/34****B01J 23/38****B01J 23/40****B01J 23/46****B01J 23/50****B01J 23/63****B01J 23/58****B01J 23/60****B01J 23/62****B01J 23/652****B01J 23/656****B01J 23/66****B01J 23/68****B01J 23/72****B01J 23/75****B01J 23/76****B01J 23/78****B01J 23/80****B01J 23/835****B01J 23/889****B01J 23/85****B01J 23/89**(21) Application number: **08063003**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(22) Date of filing: 19.03.96

(30) Priority: 09.05.95 JP 07110526

(72) Inventor:

ISHIKAWA TAKAO
MAEKAWA SACHIKO
KAMOTO DAIGORO
OISHI TOMOJI
TAKAHASHI KEN
KATO AKIRA
ICHIKAWA SHINICHI
KITAHARA YUICHI

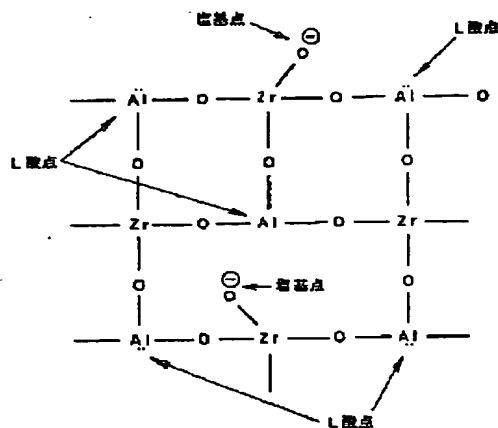
**(54) CATALYST AND SYSTEM FOR PURIFYING
EXHAUST GAS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst of superior resistance to heat which can remove a nitrogen oxide at a low temperature even in exhaust gas containing oxygen excessively.

SOLUTION: This purifying catalyst is used for exhaust gas containing a hydrocarbon, oxygen and NO_x and composed particularly of a composite oxide constituted of alumina and zirconia of the molar ratio of 1:1 and Ag or Pt/Rh carried on the composite oxide, and acidic points and basic points are provided adjacently in the composite oxide, and exhaust gas is purified by the lean burning combustion using the catalyst in an exhaust gas purifying system.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24274

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| B 0 1 J 23/02 | | | B 0 1 J 23/02 | A |
| B 0 1 D 53/86 | Z A B | | 21/06 | A |
| | | | 21/10 | A |
| B 0 1 J 21/06 | | | 23/04 | A |
| 21/10 | | | 23/06 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 19 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-63003

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-110526

(32) 優先日 平7(1995)5月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 石川 敬郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 前川 幸子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 嘉本 大五郎

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

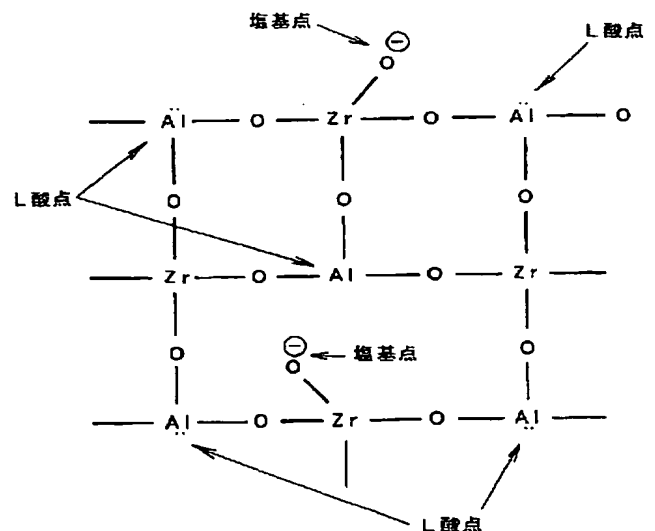
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システム

(57) 【要約】

【課題】酸素過剰の排ガス中においても窒素酸化物を低温で除去でき、かつ耐熱性に優れた触媒を提供することにある。

【解決手段】炭化水素、酸素、 NO_x を含む排ガスの浄化触媒にあり、特にモル比1:1のアルミナとジルコニアからなる複合酸化物又は、この複合酸化物に担持させたAg又はPt・Rhとからなり、複合酸化物中に酸点と塩基点を隣接して有し、この触媒を用いてリーンバーン燃焼での排ガスを浄化するシステムにある。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸点と塩基点を有する複合酸化物からなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 2】 NH_3 昇温脱離法による NH_3 の脱離温度が 250°C 以下であり、 $150\sim 250^\circ\text{C}$ での強度面積が $250\sim 350^\circ\text{C}$ の強度面積に対し 0.35 以上及び CO_2 昇温脱離法による CO_2 の脱離温度が $200\sim 400^\circ\text{C}$ であり、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ での強度面積が $600\sim 800^\circ\text{C}$ での強度面積に対し 0.2 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 3】 Al の酸化物と Zr , Mg , Zn 及び Ca の各酸化物のうち少なくとも一種とを有する複合酸化物からなり、該複合酸化物は酸点と塩基点とを有することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 4】 Al の酸化物と、 Zr , Mg , Zn 及び Ca の各酸化物のうち少なくとも一種が Al の酸化物に対しモル比で $20\sim 80\%$ 含有する複合酸化物からなることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 5】 前記複合酸化物は Sn , W 及び Cu のうち少なくとも一種を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 6】 前記 Sn , W 及び Cu の各酸化物の少なくとも一種が前記複合酸化物に対して $1.0\sim 2.0$ モル%を含有することを特徴とする請求項 5 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 7】 前記複合酸化物はアルカリ金属の酸化物を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 8】 前記アルカリ金属の酸化物は、 Li , Na 及び K の各酸化物の少なくとも一種で、前記複合酸化物に対し $1.0\sim 8$ モル%含有することを特徴とする請求項 7 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 9】 前記複合酸化物は Mn の酸化物を有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 10】 前記 Mn の酸化物が前記複合酸化物に対し $20\sim 80$ モル%であることを特徴とする請求項 9 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 11】 前記 Mn は 4 価の酸化物を形成することを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 12】 前記複合酸化物は希土類元素の酸化物を有することを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 13】 前記希土類の酸化物は、 Ce , Sm , Nd 及び La の各酸化物の少なくとも一種で、前記複合酸化物に対して $1.0\sim 5$ モル%含有することを特徴とする請求項 12 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 14】 前記複合酸化物に Ag , Co のうち少なくとも一種を担持させたことを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 15】 前記 Ag 及び Co のうち少なくとも一種が前記複合酸化物に対して $2\sim 8$ 重量%含有することを特徴とする請求項 14 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 16】 前記 Ag 又は Co の粒子径が $10\sim 20\text{nm}$ であることを特徴とする請求項 14 又は 15 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 17】 前記 Ag の粒子が 0.3 以下の標準偏差で粒子径分布を有することを特徴とする請求項 16 記載の排ガス浄化触媒。

10 【請求項 18】 前記複合酸化物に担持させた Pt , Rh , Ir 及び Pd のうち少なくとも一種を有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 19】 前記 Pt , Rh , Ir 及び Pd の少なくとも一種が前記複合酸化物に対して $0.1\sim 5$ 重量%含有することを特徴とする請求項 18 記載の排ガス浄化触媒。

20 【請求項 20】 該複合酸化物に担持させた Rh と、該複合酸化物に担持させた Pt , Ir 及び Pd の少なくとも一種を有することを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 21】 前記 Rh と Pt , Ir 及び Pd のうち少なくとも一種の総量が前記複合酸化物に対して $1\sim 5$ 重量%でかつ Pt , Ir 及び Pd のうち少なくとも一種が Rh の $2\sim 5$ 倍含有することを特徴とする請求項 20 に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 22】 前記 Pt , Rh , Ir , Pd の各粒子径が $2\sim 10\text{nm}$ であることを特徴とする請求項 21 記載の排ガス浄化触媒。

30 【請求項 23】 前記 Pt , Rh , Ir , Pd の各粒子が 0.3 以下の標準偏差で粒子径分布を有することを特徴とする請求項 22 記載の排ガス浄化触媒。

【請求項 24】 複合酸化物からなり、 NO_x 浄化率が 400°C で 35% 以上、 500°C で 45% 以上及び 600°C で 55% 以上であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 25】 複合酸化物に金属触媒が担持されてなり、 NO_x 浄化率が $200\sim 250^\circ\text{C}$ で、 55% 以上又は前記金属触媒の複合酸化物に対する比率 1% 当り 30% 以上であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

40 【請求項 26】 複合酸化物に金属触媒が担持されてなり、 NO_x 浄化率が 350°C で 40% 以上、 400°C で 50% 以上及び 500°C で 75% 以上であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 27】 一部で酸素過剰の空燃費で運転する内燃機関の排ガスを触媒によって浄化する排ガス浄化システムにおいて、前記内燃機関から出た排ガスを複合酸化物からなる触媒にて浄化した後、前記複合酸化物に担持された金属触媒にて浄化させることを特徴とする排ガス浄化システム。

【請求項28】一部で酸素過剰の空燃費で走行する自動車の排ガスを触媒によって浄化する自動車排ガス浄化システムにおいて、前記触媒はハニカム状又は板状担体にコートしてなる触媒層を備え、該触媒層は請求項1～13及び24のいずれかに記載の複合酸化物又は請求項14～23、25及び26のいずれかに記載の複合酸化物に担持された金属触媒からなることを特徴とする自動車排ガス浄化システム。

【請求項29】前記排ガスを直列又は分流させた複数の排気管に前記触媒がそれぞれ設置されていることを特徴とする請求項28に記載の自動車排ガス浄化システム。

【請求項30】前記排ガス中に炭化水素及びアルコールの少なくとも1つの含酸素化合物を添加して前記触媒層に接触させることを特徴とする請求項28又は29に記載の自動車排ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は過剰の酸素が存在する雰囲気中で、少量添加した炭化水素または排ガス中に残存した炭化水素類を還元剤として、排ガス中の窒素酸化物を還元除去する触媒とその浄化システムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車、燃焼設備等において進められている低燃費化及び排出炭酸ガスの低減化に伴い燃料を希薄燃焼させることが必要になってきた。このため特に自動車からの排ガス浄化は従来の三元触媒を用いることが困難となった。

【0003】このような酸素過剰の排ガス中で窒素酸化物を還元除去するために、近年遷移金属をイオン交換したゼオライト触媒が有効であることが多数報告されている。しかし、ゼオライトは耐熱性に問題があり、たい場合600℃以上の温度にさらされるとその活性が著しく低下してしまう。そこで、シリカーアルミナ比をシリカリッチにすること、あるいはアルカリ土類金属または希土類元素を添加することにより低温活性を失うことなくゼオライトの耐熱性を改善できるという報告が多数ある。例えば特開平4-219146号にはシリカーアルミナモル比を15以上にして、Ba、Srを添加して耐熱性を有し低温活性に優れる触媒を提供している。

【0004】一方、アルミナなどの酸化物を用い耐熱性に優れた触媒も多数報告されているが、一般に酸化物を用いた場合は反応温度が高くまた活性が低いが、種々の金属を添加して低温高活性な触媒が提供されている。特開平4-358525号にはコバルトアルミネートのような金属アルミネートが有効であることが示されている。また、特開平4-284824号はPt、Srを添加して300～500℃で活性を有した触媒を提供している。また、特開平4-354536号にはアルミナにアルカリ土類金属とAgを添加した触媒が報告されている。

【0005】また、特開平5-261287号にはBa、La

およびPtからなり、NOを吸蔵する効果を用い、さらに、特開平5-133260号には酸素濃度をリッチ側とリーン側に強制的に変動させることで高い浄化率を得ることができる触媒とシステムを提供している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術において、ゼオライト系触媒は耐熱性に問題を残しており、アルカリ土類金属を添加したものについても800℃以上の温度で長時間さらされると活性の劣化が認められる。また、アルミナを主体とした触媒は耐熱性に優れるが、活性が低く400～500℃で50%程度でありその反応温度域も狭いという問題がある。また、Ba、LaおよびPtからなりNOを吸蔵する効果を用いる場合は、酸素濃度をリッチ側とリーン側に強制的に変動させなければならないという問題がある。

【0007】本発明の目的は特に酸素過剰の排ガス中で窒素酸化物を除去するために耐熱性に優れ、かつ低温活性を有する排ガス浄化触媒とその浄化システムを提供するにある。本発明の他の目的は酸素濃度をリッチ側とリーン側に強制的に変動させるシステムを用いなくても簡単なシステムで高いNO浄化率を有する触媒とそのシステムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の排ガス浄化触媒は、炭化水素、酸素、NO_xを含む排ガスを酸化物触媒に接触させることにより排ガス浄化を行うシステムに用いる排ガス浄化触媒であって、酸化物が酸点と塩基点を有することを特徴とする。そして、酸化物触媒において酸点と塩基点が隣接している。また、この排ガス浄化触媒は、NH₃昇温脱離法によりNH₃の脱離温度を測定した場合、250℃以下の温度でNH₃の脱離が生じ、酸強度比即ち(150～250℃の強度面積)/(250～350℃の強度面積)が0.35以上、好ましくは1.0以上であり、CO₂昇温脱離法によりCO₂の脱離温度を測定した場合、200～400℃でCO₂の脱離が生じ、塩基強度比即ち、(300～500℃の強度面積)/(600～800℃の強度面積)が0.2以上、好ましくは0.4以上となる。以下に本発明による各種組成の排ガス浄化触媒を挙げる。

【0009】本発明の排ガス浄化触媒は、Alの酸化物とZr、Mg、Zn、Caの各酸化物のうちの少なくとも一種かとかからなる複合酸化物であることを特徴とする。そしてZr、Mg、Zn、Caの各酸化物のうちの少なくとも一種がAlの酸化物に対して10～80モル%、より20～70モル%、特に20～60モル%を含有させることが好ましい。また、触媒中ではAl元素とZr、Mg、Zn、Caの元素が酸素を介して結合している。

【0010】本発明の排ガス浄化触媒は、前述の複合酸化物に担持させたAg及びCoのうち少なくとも一種と

5

からなり、複合酸化物に対して2～8重量%含有させるものが良い。また、Agの粒子は径が10～20nmであり、Ag粒子が0.3以下の標準偏差で粒子径分布を有するものが好ましい。

【0011】本発明の排ガス浄化触媒は、複合酸化物にSn、W及びCuの各酸化物のうちの少なくとも一種を含浸させて添加したものである。Sn、W及びCuの各酸化物のうちの少なくとも一種の添加量は複合酸化物に対して1.0～20モル%が好ましい。

【0012】本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属を含浸させて添加したものである。そしてアルカリ金属はLi、Na、Kの各酸化物の少なくとも一種で、その添加量は複合酸化物に対し1.0～8モル%とするのが良い。

【0013】また、本発明の排ガス浄化触媒は、Mnの酸化物を含浸させて添加したものである。Mnの添加量は複合酸化物に対して20～80モル%が好ましい。そして添加したMnが4価で酸化物又は複合酸化物を形成する。

【0014】さらに本発明の排ガス浄化触媒は、希土類元素の酸化物を含浸させて添加したものである。希土類の酸化物の添加量が複合酸化物に対して1.0～5モル%が好ましい。

【0015】本発明の排ガス浄化触媒は、Sn、W、Cuのうち少なくとも一種を複合酸化物に含浸させて添加したものである。Sn、W、Cuの各酸化物の添加量は複合酸化物に対して1.0～20モル%であることが好ましい。

【0016】本発明の排ガス浄化触媒は、アルカリ金属の酸化物を含浸させて添加したものである。アルカリ金属の酸化物はLi、Na、Kの酸化物の少なくとも一種で、その添加量は複合酸化物に対し1.0～8モル%であることが好ましい。

【0017】また、本発明の排ガス浄化触媒は、Mnの酸化物を含浸させて添加したものである。Mnの酸化物の添加量は複合酸化物に対し20～80モル%であることが好ましい。添加したMnが4価であり、酸化物又は複合酸化物を形成する。

【0018】さらに本発明の排ガス浄化触媒は、希土類元素の酸化物を含浸させて添加したものである。希土類の酸化物はCe、Nd及びLaの各酸化物のうちの少なくとも一種で、その添加量は複合酸化物に対して1.0～5モル%であることが好ましい。

【0019】本発明の排ガス浄化触媒は、アルミナとジルコニアとからなる複合酸化物が特に好ましい。本発明のアルミナ-ジルコニウム複合酸化物排ガス浄化触媒は、X線回折を測定すると正方晶ZrO₂のピークが現れ、またAl²⁷-NMRを測定すると6配位および4配位のAlの鋭いピークが現れるものである。

【0020】本発明の排ガス浄化触媒は、Ce、Sm及

6

びCaの各酸化物のうちの少なくとも一種を含み、特にアルミナとジルコニアからなる複合酸化物に含み、Ce、Sm及びCaの各酸化物の少なくとも一種の含有量がアルミナとジルコニアの合計量の1.0～2モル%とすることがよい。

【0021】本発明の排ガス浄化触媒は、前述の複合酸化物に担持させたPt、Rh、Ir、Pdのうち少なくとも一種とからなることを特徴とする。Pt、Rh、Ir及びPdのうちの少なくとも一種は複合酸化物に対して1～5重量%含有させるのが良い。Pt、Ir及びPdの一種がRhの2～5倍含有することが好ましい。またPt、Rh、Ir、Pdの粒子径が2～10nmで、Pt、Rh、Ir、Pd粒子が0.3以下の標準偏差で粒子径分布を有することが好ましい。なおこの粒子径及び粒子径分布の標準偏差については前述と同様である。

【0022】また、本発明の排ガス浄化システムは、上記7～15のいずれかの排ガス浄化触媒をハニカム状担体にコートして構成し、一部で酸素過剰の空燃費で走行する自動車の排ガス浄化に用いることを特徴とする。そしてこの種の触媒層を複数用いる場合は、エンジンから排気ガスを直列又は分流し、複数の排気管にそれぞれ設置するのが良い。

【0023】また、本発明の別の排ガス浄化システムは、上記いずれかの排ガス浄化触媒をハニカムまたは板状担体表面に触媒層を備えたもので、炭化水素、アルコール等の含酸素化合物のうち少なくとも一種を添加した排ガスを触媒層に接触させて浄化することを特徴とする。

【0024】本発明の各排ガス浄化触媒は、炭化水素、酸素、NO_xを含む排ガスを酸化物触媒に接触させることにより排ガス浄化を行うシステムに用いる。炭化水素、酸素、NO_xを含む排ガス浄化は、NO_xと炭化水素の反応と酸素と炭化水素の反応のうちNO_xと炭化水素の反応の選択性を向上することにより達成される。本発明の排ガス浄化触媒は、触媒である酸化物が酸点と塩基点を有している。NOの電子配置は反結合性軌道に電子を1つ有するという特徴がある。従って、NOの活性化には酸点よりもむしろ塩基点の方が有利である。また、炭化水素は酸点で活性化されるため、触媒には酸点と塩基点が必要である。本発明における酸点及び塩基点は図1に示すように互いに隣接している。酸点は金属元素が結晶体の格子をなす位置にあり、塩基点は格子点の内部に酸素原子が存在することによって形成されるものである。そして、これらが互いに隣接することにより、NOと炭化水素が隣接した状態で活性化されるため、容易に中間体を形成し、NOと炭化水素の反応選択性を向上することができる。

【0025】また、NO_xとしてはNOの他NO₂等がある。NO₂等についてはNOに比べ炭化水素との反応選択性が高いためNO₂等は容易に除去することができ

る。したがって、NOを活性化し、NOと炭化水素との反応選択性を高めることにより、結果としてNO_x浄化率が高くなる。このようにして、吸収と異なり触媒反応によりNO_xを浄化しているため故意に還元雰囲気にする必要はない。

【0026】また、触媒の酸点及び塩基点の強度は、強すぎると触媒表面から吸着主が脱離しないために活性点が再生されず、また、弱すぎると吸着主を活性化できない。従って、適当な酸塩基点の強度が要求される。本発明の排ガス浄化触媒は、酸点の強度はNH₃昇温脱離法によりNH₃の脱離温度を測定した場合、250℃以下の温度でNH₃の脱離が生じる程度の酸強度を有し、塩基強度はCO₂昇温脱離法によりCO₂の脱離温度を測定した場合、200～400℃にCO₂の脱離が生じる程度の強度を有する。

【0027】本発明の排ガス浄化触媒は、酸化物がAl酸化物とZr, Mg, Zn, Caの各酸化物のうちの少なくとも一種とからなる酸化物で、これらを組み合わせ複合酸化物を形成させることにより酸点と塩基点を有する酸化物を得ることができる。触媒の作成は溶液反応を利用して作成するゾルゲル法を用いることができる。この手法は溶液中において化学反応を利用して酸化物を複合化することができるため、酸点と塩基点が隣接した触媒を容易に合成することができる。また、AlとZr, Mg, Zn, Caの各酸化物のうちの一種又は二種以上の元素が酸素を介して結合することにより、酸点と塩基点を隣接させることができる。さらに、Zr, Mg, Zn, Caの各酸化物の一種以上の添加量はAlの酸化物に対し20～80モル%であれば酸塩基点の強度が適当な状態となり、その量も多くなる。これ以外の組成比では、複合化できず単体として存在する部分が多くなり、結果として排ガス浄化の性能を得ることができない。

【0028】本発明の排ガス浄化触媒は、Ag, Coのうち少なくとも一種、あるいはPt, Rh, Ir, Pdのうち少なくとも一種を複合酸化物に担持させることにより反応温度を低温化できる。また、Pt, Rh, Ir, Pdのうち少なくとも一種を添加する場合は、RhがNO_xとの反応に最も有効であるため、Rhを必須としこれにPt, Ir, Pdのうち少なくとも一種を添加し、Rhに対してPt, Ir, Pdを2～5倍添加することで、炭化水素とNO_xの反応選択性を高くすることができる。Ag, Coの添加量は複合酸化物に対して2～8重量%で、Pt, Rh, Ir, Pdの添加量が複合酸化物に対して1～5重量%とする。

【0029】Ag, Coの添加量が2重量%未満では触媒の反応温度が高く、その添加量が8%を超えると炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。また、Pt, Rh, Ir, Pdの添加量が1重量%未満では反応温度が高くなり、Pt, Rh, Ir, Pdの添加量が5重量%を超えると炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。

【0030】また、Agの粒子径は10～20nmであり、Pt, Rh, Ir, Pdの粒子径は2～10nmである。Agの粒子径が10nm未満では反応温度が高くなり、Agの粒子径が20nmを超えると、炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。Pt, Rh, Ir, Pdの粒子径が2nm未満では反応温度が高くなり、Pt, Rh, Ir, Pdの粒子径が10nmを超えると炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。

【0031】Ag, Pt, Rh, Ir, Pd粒子は0.3以下の標準偏差で粒子径分布を有することが好ましく、0.3以上の標準偏差で粒子径分布を持つ場合は炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。

【0032】本発明の排ガス浄化触媒は、Ag, Coのうち少なくともいずれか一種を添加してなる排ガス浄化触媒、あるいはPt, Rh, Ir, Pdのうち少なくともいずれか一種を添加してなる触媒に、Sn, W, Cuの各酸化物のうちの少なくとも一種を添加することで、有効な反応温度域を広げることができる。Sn, W, Cuを添加することにより温度に対する炭化水素の燃焼反応が緩やかになり、結果としてNO_xの還元反応が広い温度域で生じる。また、Sn, W, Cuの添加量が20モル%を超えると炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなり、また、1モル%未満では効果がないため、複合酸化物触媒に対して1.0～20モル%とする。

【0033】本発明の排ガス浄化触媒は、Ag, Coのうち少なくとも一種を添加してなる排ガス浄化触媒、あるいはPt, Rh, Ir, Pdのうち少なくとも一種を添加してなる触媒に、アルカリ金属(Li, Na, K)を添加することで、酸塩基点の強度及び量を調節し炭化水素とNO_xの反応選択性を高くすることができる。アルカリ金属の添加量は8モル%を超えると、炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなり、1.0%未満では効果がないため、酸化物触媒に対し1.0～8モル%とする。

【0034】また、本発明の排ガス浄化触媒は、Ag, Coのうち少なくとも一種を添加してなる排ガス浄化触媒、あるいはPt, Rh, Ir, Pdのうち少なくとも一種を添加してなる触媒に、Mnの酸化物を添加することにより、NO_x吸着効果を加味し、NO_x浄化率を高くすることができる。Mn酸化物の添加量が複合酸化物に対し20モル%未満ではNO_x吸着効果が小さく、80モル%を超えると炭化水素とNO_xの反応選択性が低くなる。また、添加したMnが4価で酸化物又は複合酸化物を形成させることにより、NO_x吸着効果を加味し、NO_x浄化率を高くすることができる。これはMnの構造によりNO_xの吸着特性が変化することによる。NOの吸着量は通常少ないが、NOをNO₂の形に変化させると吸着量が著しく多くなる。Mnの原子価が4であるMnO₂はNOの酸化特性に優れており、容易にNO₂を生成できる。ただし、MnO₂は炭化水素の燃焼

についても活性であるために添加量が多すぎると、 NO_x と炭化水素の反応選択性が悪くなる。従って、 Mn の添加量が酸化物触媒に対し20～80モル%で、添加した Mn が4価で酸化物又は複合酸化物を形成させることが好ましい。

【0035】さらに本発明の排ガス浄化触媒は、 Ag 、 Co のうち少なくとも一種を添加してなる排ガス浄化触媒、あるいは Pt 、 Rh 、 Ir 、 Pd のうち少なくとも一種を添加してなる触媒に、希土類(Ce 、 Nd 、 La)の酸化物を添加することにより、触媒の耐熱性を向上することができる。希土類の添加量が酸化物触媒に対して5モル%を超えると炭化水素と NO_x の反応選択性が低くなり、1.0モル%未満で効果がないため、希土類の添加量が複合酸化物に対して1.0～5モル%とする。

【0036】アルミナとジルコニアの複合酸化物に添加する Ce 、 Sm または Ca は、ジルコニアと反応しやすく、それによる酸塩基強度の調節に有効であり、その添加量は酸塩基強度の点から酸化物にして複合酸化物に対して1～2モル%が適当である。

【0037】本発明の排ガス浄化システムは、少なくとも一部で酸素過剰の空燃費で走行するシステムを有する自動車の排ガス浄化システムに用いることができる。

【0038】 Pt 、 Rh 、 Ir 、 Pd のうち少なくとも一種を添加してなる排ガス浄化触媒をハニカム状担体にコートする排ガス浄化触媒を用いる場合は、排ガスの空間速度を小さくし浄化率を高くするために、ハニカム型触媒の体積を1.3～4.0 lとし、触媒層より後部で排ガスの排気管が少なくとも2つ以上に分離しているかあるいは排気管が少なくとも2つ以上に分離し、かつそれ
30 ぞれに触媒層を設置する。また、この触媒は反応温度が*

表 1

| ZrO_2 (モル%) | 0 | 4.8 | 10 | 20 | 50 | 80 | 100 |
|----------------------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| 酸 強 度 比 | 0.647 | 0.30 | 0.767 | 1.526 | 1.10 | 0.111 | 0.133 |
| 塩 基 強 度 比 | 0.10 | 0.08 | 0.14 | 0.41 | 1.01 | 0.26 | 0.16 |

【0043】アルミナ-ジルコニア触媒は、いずれの組成においても NH_3 および CO_2 の脱離が観察される。従って、アルミナ-ジルコニア触媒は酸点と塩基点を有していることがわかる。また、アルミナにジルコニアを添加することにより、 NH_3 および CO_2 の脱離温度が低くなることがわかる。即ち、アルミナとこのアルミナに対して20モル%のジルコニアとからなる複合酸化物において NH_3 脱離温度領域のピーク値が180～250℃の低温側によっており(図2)、また、アルミナとこのアルミナの50モル%に当たるジルコニアとからなる複合酸化物において、 CO_2 の脱離温度領域も620～500℃の低温側によっている(図3参照)。脱離温度

*低いために自動車の床下に設置することが好ましい。

【0039】本発明の排ガス浄化システムは、 NO_x の還元剤が炭化水素以外にアルコール、 CO を用いることができるために、排ガス浄化触媒をハニカムまたは板状担体にコートしてなる触媒を用いて、炭化水素、アルコール、 CO のうち少なくとも一種を排ガス中に添加して排ガスを該触媒に接触させるシステムに用いることができる。

【0040】

【発明の実施の形態】

(実施例1) アルミニウムイソプロポキシド($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$)を80℃の熱水に加え、これに硝酸ジルコニルを添加し、80℃で数時間攪拌し反応させゲルを作製した。得られたゲルを乾燥後、700℃で5時間熱処理してアルミナ-ジルコニア触媒を得た。アルミナ-ジルコニア触媒の組成はアルミナに対するジルコニアのモル分率を、0、5、10、20、50、80、100%としたものを作製した。

【0041】図2、図3に作製したアルミナ-ジルコニア触媒の酸強度と塩基強度を各々 NH_3 昇温脱離法および CO_2 昇温脱離法(TPD)により測定した結果を示した。 NH_3 昇温脱離および CO_2 昇温脱離の測定は以下のように行った。石英製の反応管中央部に触媒0.5gを充填し、500℃ He 気流中で2時間前処理した後冷却し、150℃で NH_3 あるいは CO_2 ガスを飽和するまで吸着させた。その後 He ガス100ml/minで10℃/minの昇温速度で脱離させ脱離ガスをガスクロ用熱伝導度検出器を用いて脱離温度を測定した。表1は酸強度比及び塩基強度比を示すものである。

【0042】

【表1】

の低下は酸及び塩基の強度の低下に対応するため、ジルコニアを50モル%程度まで添加することにより酸及び塩基の強度が低下することがわかる。図4は ZrO_2 量と酸強度比及び塩基強度比との関係を示す線図である。図に示すように Al_2O_3 主成分に対し塩基強度比が0.2以上であれば酸強度比が1.0以上であり、 ZrO_2 主成分に対して塩基強度比0.2以上では酸強度比が0.35以上、又は酸強度比1.0以上では塩基強度比が0.9以上となる。

【0044】図5には各触媒の NO 還元活性試験の結果を示した。なお、実験は以下に示した組成の反応ガス(A)を用いて空間速度(SV)を20000として反

11

応温度に対するNO転化率を測定した。

【0045】反応ガス(A)

NO=1000ppm O₂=10%

C₃H₆=1000ppm キャリアガス：N₂

図5には参考のためにアルミナとジルコニアそれぞれ単独についての結果も示した。図5からわかるように、アルミナにジルコニアを添加することにより反応温度域が550～610℃に低温化し、さらにNO転化率も40から70%に向上することがわかる。ただし、ジルコニア単独では35%程度の浄化率しか得ることができない。

【0046】さらに、図2、図3のNH₃昇温脱離法およびCO₂昇温脱離法により測定した結果を用いて酸強度比及び塩基強度比を以下のように定義した。

【0047】酸強度比=(150～250℃の強度面積) / (250～350℃の強度面積)

塩基強度比=(300～500℃の強度面積) / (600～800℃の強度面積)

* 表2

| 組 成 (モル比) | ガス入口温度 (℃) | NO浄化率 (%) |
|---|------------|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 630 | 57 |
| Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂ | 610 | 60 |
| Al ₂ O ₃ -10%ZrO ₂ | 580 | 70 |
| Al ₂ O ₃ -20%ZrO ₂ | 560 | 72 |
| ZrO ₂ | 520 | 35 |

【0051】本実施例で作製したアルミナ-ジルコニア触媒のX線回折および²⁷Al-NMR(核磁気共鳴)を測定した結果を図6、図7に示す。図6に示すX線回折ではアルミナ-ジルコニア複合酸化物に起因すると考えられるブロードなピークが観察されアモルファスと考えられる。また、図7に示す²⁷Al-NMRではアルミナ単独の場合と異なり、アルミナ-ジルコニアは鋭いピークが観察された。このようなNMRの結果はAl周辺の結合形式に変化が生じていることを示している。すなわち、アルミナにジルコニアを添加することによりZr-O-Alなる結合が生じているものと推定される。また、この触媒を800℃で処理すると正方晶ジルコニアが観察された。正方晶ジルコニアを800℃程度の温度で得るためには、Ce、Y、Ca等の添加を要し、Alの添加では通常生成しない。本発明の触媒はゾルゲル法を使用することにより通常得ることのできないアルミナ-ジルコニア複合酸化物を得ることができた。従って、アルミナ-ジルコニア触媒の構造は図1のようになり、酸点と塩基点が隣接した構造を有している。また、Zr-O-Alのような結合が生成しなくともアルミナ及びジルコニアの微粒子が均一に分散し、互いの粒

12

*このように求めた酸及び塩基強度比を表1に示した。これらの値と触媒の浄化率との関係を見ると、酸及び塩基強度比が大きいほど高い浄化率を有していることがわかる。

【0048】表2は図5よりNO浄化率が最も高い点とその反応温度とを求めたものである。Al₂O₃に対しZrO₂量を5～80モル%とすることにより、60%以上の浄化率が得られ、特に7～70モル%で65%以上の浄化率が得られる。浄化率がピークでの反応温度はZrO₂量が多くなるほど低くなり、40モル%で535℃、60モル%で530℃、80モル%で525℃となる。

【0049】以上のように、アルミナ-ジルコニア触媒のような強度の弱い酸点と塩基点を有した触媒を使用することにより、特に590℃以下の低温で65%以上の高い浄化率を得ることができた。

【0050】

【表2】

子が接触し、粒子表面で接触することにより隣接した状態を有している場合でも同様である。このように実施例1で示した低温で高い浄化率を有する触媒は特徴的な構造を有しており、その構造は、酸性を有する酸化物と塩基性を有する酸化物を複合化することにより得られることがわかった。

【0052】(実施例2)アルミナ-ジルコニア以外の成分について実施例1同様の活性試験を行った。なお、触媒はMg、Ti、Si、Ca、Al、Zr、Zn、Srそれぞれの酸化物を組み合わせて組成比をモル比で1:1として作製した。図7、図8に各触媒の活性試験結果を示した。結果として45～80%の高いNO浄化率と420～500℃の低温化を示したものは、図8に示すようにAl₂O₃-ZnO、Al₂O₃-CaO、Al₂O₃-MgOであった。これらの触媒についてNH₃およびCO₂昇温脱離を測定して見ると、実施例1で観察されたような比較的強度の弱い酸塩基点が存在していることがわかった。一方、Al₂O₃-ZnO、Al₂O₃-CaO、Al₂O₃-MgO以外NO浄化率の低い触媒、即ち図9に示すAl₂O₃-TiO₂、Al₂O₃-SrO、SiO₂-ZrO₂等はNH₃およびCO₂昇温脱離を測定した場

合、酸点のみあるいは塩基点のみ存在するか、または酸塩基点の強度が強いという結果が得られた。それぞれの触媒について実施例1同様に酸及び塩基強度比を求めた*

*結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

表 3

| | | 酸強度比 | 塩基強度比 |
|------------------|-----------------|-------|-------|
| 高 浄 化 率 | $Al_2O_3-ZrO_2$ | 1.100 | 1.01 |
| | Al_2O_3-ZnO | 1.25 | 1.10 |
| | Al_2O_3-MgO | 1.60 | 0.86 |
| | Al_2O_3-CaO | 1.56 | 0.70 |
| | ZrO_2-CaO | 2.30 | 0.58 |
| 低 浄 化 率 | $Al_2O_3-TiO_2$ | 0.08 | 0.65 |
| | $Al_2O_3-SiO_2$ | 0.06 | 1.15 |
| | Al_2O_3-SrO | 1.54 | 0.06 |
| | SiO_2-ZrO_2 | 1.22 | 0.12 |
| | $MgO-CaO$ | 5.80 | 0.08 |

【0054】表3は活性試験の結果から高浄化率触媒と低浄化率触媒に区別して示してある。高浄化率触媒即ち、 Al_2O_3-ZnO 、 Al_2O_3-CaO 、 Al_2O_3-MgO は酸強度比が0.35以上である1.0以上で、塩基強度比は0.2以上であった。これに対して低浄化率触媒は酸及び塩基強度比いずれかが小さく両方共大きな値を持たないことがわかる。 Al_2O_3-SrO 、 $MgO-CaO$ 、 SiO_2-ZrO_2 は酸強度比は1.0以上であるが、塩基強度比が0.2以下より小さいものであった。また、 $Al_2O_3-TiO_2$ 、 $Al_2O_3-SiO_2$ は塩基強度比が0.2以上であるが、酸強度比が0.1以下であった。このように、アルミナ-ジルコニア以外の触媒

でも、 Al_2O_3-ZnO 、 Al_2O_3-CaO 、 Al_2O_3-MgO のように酸点と塩基点を有し、それぞれの強度が弱いもので、酸強度比が0.35以上で、塩基強度比が0.2以上、好ましくは前者が1.0以上又は前者が0.35以上、後者が0.4以上であれば NO_x 還元触媒として有効であることが分った。

【0055】表4は NO 浄化率が最も高いときの NO 浄化率とその反応温度を示すものである。本発明の NO 浄化率は47%以上で、その反応温度は500℃以下の低いものであった。

【0056】

【表4】

表 4

| | 組 成 | ガス入口温度(℃) | NO浄化率(%) |
|-------------|-----------------|-----------|----------|
| 本 発 明 | Al_2O_3-ZnO | 500 | 71 |
| | ZrO_2-CaO | 440 | 47 |
| | Al_2O_3-CaO | 500 | 58 |
| | ZrO_2-CaO | 430 | 55 |
| | Al_2O_3-MgO | 460 | 56 |
| 比 較 例 | $MgO-CaO$ | 200 | 17.5 |
| | Al_2O_3-SrO | 380 | 15 |
| | SiO_2-ZrO_2 | 420 | 16 |
| | $SiO_2-Al_2O_3$ | 360 | 10 |
| | $Al_2O_3-TiO_2$ | 450 | 11 |

【0057】(実施例3) 実施例1で作製したアルミナ-ジルコニア触媒(モル比1:1)にAgを含浸させてアルミナ-ジルコニア複合酸化物にAgを担持させたAg添加アルミナ-ジルコニア触媒を調製した。なお、Agの添加量はアルミナ-ジルコニア触媒に対し0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 8.0, 10重量%のものを作製した。

【0058】図10は各触媒のNO還元活性試験の結果を示す線である。試験方法は以下に示した組成の反応ガス(A)で、SVは20000で行った。

【0059】Agを2~10重量%添加することにより、反応温度が低温化した。図10には参考のためにアルミナにAgを添加した触媒の結果も示した。アルミナとアルミナ-ジルコニアを比較すると、Agを添加した場合でも反応温度に差が観察されており、アルミナ-ジルコニア触媒の酸塩基特性(酸塩基の強度が適切であり、酸点と塩基点が隣接する構造)がNOの還元反応に有効であることがわかった。NO浄化率は45~70

20 *%、反応温度は340~520℃の低温化ができた。また、Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒の耐熱性を調べるために、Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒を850℃、50時間処理したのについて活性試験を行った。図11に示したように、Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒は850℃、50時間処理後においても、浄化率の低下は見られず、Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒は耐熱性に優れていることがわかった。

【0060】表5は同じくガス入口温度とNO浄化率とをAg量について示すものである。Ag量が多くなるに従って反応温度は低くなり、0.5%の510℃より1%につき約18℃以上の反応温度の低下が得られる。反応温度(℃)は $-18.3 \times Ag量 + 517$ によって求められる値以下となる。370~500℃で50%以上のNO浄化率が得られる。

【0061】

【表5】

| 組 成 | ガス入口温度(℃) | NO浄化率(%) |
|-------------------------|-----------|----------|
| $Al_2O_3-ZrO_2-0.5\%Ag$ | 510 | 65 |
| -1.0%Ag | 470 | 72 |
| -2.0%Ag | 430 | 63 |
| -5.0%Ag | 410 | 64 |
| -8.0%Ag | 370 | 50 |
| -10%Ag | 330 | 48 |
| $Al_2O_3-2.0\%Ag$ | 470 | 48 |

触
媒

【0062】次に、反応ガス(A)に水を10%添加してAg添加アルミナ-ジルコニアのジルコニア添加量を

50 変化した触媒の活性試験を行い、水の影響を調べた。図12に水を添加したときのNO浄化率の減少率を示

17

す。この減少率は反応ガス入口温度400～600℃における平均値を示す。図示のように、2%Ag/Al₂O₃にジルコニアを添加して、アルミナ-ジルコニア複合酸化物中のジルコニアの割合を10、20、50モル%と増した2%Ag/(Al₂O₃-10モル%ZrO₂)、2%Ag/(Al₂O₃-20モル%ZrO₂)、2%Ag/(Al₂O₃-50モル%ZrO₂)の各触媒では、ジルコニアを添加することにより、耐水性が向上することがわかった。

【0063】これまでは還元剤に炭化水素を用いて触媒性能を評価してきたが、他の還元剤を用いた場合の触媒特性を評価した。用いた還元剤は含酸素化合物を代表してエタノールを用いた。なお、測定は2%Ag/(Al₂O₃-50モル%ZrO₂)触媒を用いて、反応ガス(A)中のC₃H₆の代わりにエタノールをC₃H₆と等濃度添加して行った。その結果、300℃で75%のNO浄化率を得た。

【0064】また、Co添加についても同様な実験を行ったところ同様の性能が得られた。このように、Ag, Coを添加することにより、炭化水素以外の還元剤を用いてもNOを除去することができた。

【0065】Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒は、三元触媒としての機能がないために、Pt, Rhからなる三元触媒をAg添加アルミナ-ジルコニア触媒の後に設置しなければならない。そこで、Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒とPt, Rhからなる三元触媒を積層させ、ストイキ(酸素濃度0.5%)のガスとリーン(酸素濃度10%)のガスを20min サイクルで交互に触媒*

18

*層に導入し、活性試験を行った。なお、それぞれの反応ガスの組成は、リーンガスは以下に示した反応ガス(B)を用い、ストイキガスは反応ガス(C)を用いてSV60000で行った。

【0066】(実施例4) 実施例1で作製したアルミナ-ジルコニア触媒(モル比1:1)にPt, Rhを含浸させて、アルミナ-ジルコニア複合酸化物にPt, Rhを添加した貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒を調製した。なお、貴金属の添加量はアルミナ-ジルコニア触媒に対し0.5、1.0、2.0、5.0、8.0 重量%のものを作製した。

【0067】図13に各触媒のNO還元活性試験の結果を示した線図である。試験は反応ガス(B)を用いてSVを60000として行った。

【0068】反応ガス(B)

NO=600ppm O₂=10%
C₃H₆=600ppm CO₂=10%
CO=200ppm H₂O=10%

貴金属を2～8重量%該複合酸化物に担持させることにより、反応ピーク温度が220～250℃と低温化した。自動車の排ガス温度は200～450℃であることから、貴金属を添加した触媒は自動車用触媒として有効であるといえる。表6は同じくガス入口温度とNO浄化率を示すものである。NO浄化率のピーク値(%)は反応温度(℃)×(-1.47)+375によって求められる値以上のものが得られる。

【0069】

【表6】

| 組 成 | ガス入口温度(℃) | NO浄化率(%) |
|---|-----------|----------|
| Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -0.5%Pt-Rh | 245 | 30 |
| -1.0%Pt-Rh | 243 | 45 |
| -2.0%Pt-Rh | 240 | 72 |
| -5.0%Pt-Rh | 230 | 72 |
| -8.0%Pt-Rh | 220 | 52 |
| Al ₂ O ₃ -2.0%Pt-Rh | 240 | 52 |

※
の

【0070】図13には参考のためにアルミナに貴金属を添加した触媒の結果も示す。アルミナとアルミナ-ジルコニアを比較すると、貴金属を添加した場合でも反応温度に差が観察されており、アルミナ-ジルコニア触媒の酸塩基特性がNOの還元反応に有効であるといえる。ただし貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒は反応温度が200～300℃であることから、触媒を床下で排ガス出口近くに設置しなければならない。このような条件下から貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒には700℃、50時間処理に相当する耐熱性があれば十分である。そこで、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒およ

びPt-Rh添加アルミナ触媒を700℃、50時間処理したものについて活性試験を行った。

【0071】その結果は図14に示したように、Pt-Rh添加アルミナ触媒は20%程度浄化率が低下するが、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒は700℃、50時間処理後においても、浄化率の低下はほとんど見られず、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒は耐熱性に優れていることがわかった。従って、触媒を床下で排ガス出口近くに設置することができる。また、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒は、NO_x、炭化水素、COの三種類のガス成分を同時に除去する三元触媒として

の機能を有するため、Pt, Rhからなる三元触媒を貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒の後に設置する必要がない。従って、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒の量を多くすることができる。そこで、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒の量を倍にして、ストイキ（酸素濃度0.5%）のガスとリーン（酸素濃度10%）のガスを20min サイクルで交互に触媒層に導入し、活性試験を行った。なお、それぞれの反応ガスの組成は、リーングスは以下に示した反応ガス（B）を用い、ストイキガスは反応ガス（C）を用いてSV60000で行った。その結果、広範囲な酸素濃度の排ガスで平均60%の浄化率を得ることができた。

【0072】反応ガス（B）

NO=600ppm O₂=10%
C₃H₆=600ppm CO₂=10%
CO=200ppm H₂O=10%
反応ガス（C）

NO=1000ppm O₂=0.5%
C₃H₆=1000ppm CO₂=10%
CO=5.0% H₂O=10%
H₂=6ppm

また、Ptの代わりにPd, Irを添加したアルミナ-ジルコニア触媒についても同様な実験を行ったところ、PdはPtに比べ浄化率は多少低くなるが、Irは同様の性能が得られた。このように貴金属を添加することにより自動車触媒としては、酸素濃度に依存することなくNO_xを除去することができた。

【0073】（実施例5）実施例4で作製した1.6% Pt 0.6% Rh添加アルミナ-ジルコニア触媒（モル比1:1）にSn, W, Cu, アルカリ金属（Na, Li, K）, Mn, 希土類元素（Ce, Nd, La）を含浸させて触媒を調製した。なお、各添加物の添加量はアルミナ-ジルコニア触媒に対し1.0, 5.0, 10, 20, 50モル%のものを作製した。図15～図17に各触媒のNO還元活性試験の結果を示した。なお、実験は反応ガス（B）を用いて、SVを60000として反応温度に対するNO浄化率を測定した。

【0074】図15にSn, W, Cu, Na, K, Liを5%添加した触媒の結果を1例として示した。Sn, W, Cu, Na, K, Liを添加することにより、反応温度域が250～600℃幅広くなり、浄化率も40%以上になることがわかった。また、添加量を変化させた実験より添加量は1～5%のものが最も有効であった。50%添加すると極端な転化率の低下が生じた。このことから添加量の限界は20モル%程度であることがわかった。

【0075】図16にCe, La, Ndの酸化物を5モル%添加した結果を示した。Ce, La, Ndを添加することにより、反応のピーク温度が低温化するとともに、耐熱性が向上した。また、添加量を変化させた実験

より添加量は1～5モル%のものが最も有効であった。50モル%添加すると極端な転化率の低下が生じた。このことから添加量の限界は20モル%程度であることがわかった。

【0076】Mnを添加することにより反応温度域が幅広くなるとともに、酸素濃度0.5%のストイキガスと10%のリーングスを20min サイクルで交互に触媒層に導入した場合、図17に見られるように酸素濃度を0.5%から10%に切り替えるとき応答速度が遅くなることでNO浄化率の平均値が向上した。また、添加量はアルミナ-ジルコニアに対して20～80モル%のときその効果があることがわかった。

【0077】本実施例における以上の結果は、上記Pt-Rhの代わりにAgを担持させたアルミナ-ジルコニア触媒についても同様な結果が得られた。従って、貴金属添加アルミナ-ジルコニア触媒にSn, W, Cu, アルカリ金属（Li, Na, K）, Mn, 希土類元素（Ce, Nd, La）を添加することも有効である。さらに、NO浄化率はアルミナ-ジルコニア触媒には劣るが、Al₂O₃-ZnO, Al₂O₃-CaO, Al₂O₃-MgO, ZrO₂-CaO, MgO-ZrO₂の各触媒についても、Sn, W, Cu, アルカリ金属（Li, Na, K）, Mn, 希土類元素（Ce, Nd, La）を含浸させた効果は同様であった。

【0078】（実施例6）アルミニウムイソプロポキシドを80℃の熱水に加え、これに硝酸セリウムまたは硝酸サマリウムあるいは炭酸カルシウムを添加し、さらにジルコニルを添加し80℃で数時間攪拌し反応させゲルを作製した。得られたゲルを乾燥後、850℃で5時間熱処理してCe, Sm, Ca添加アルミナ-ジルコニア触媒を得た。これらにPt, Rhを含浸して700℃, 5時間熱処理して1.6% Pt 0.3% Rh/M-Al₂O₃-ZrO₂触媒を調製した。各触媒について実施例4と同様に反応ガス（B）を用いてSVを60000として活性試験を行った結果を図18に示した。

【0079】各触媒とも反応温度が250～400℃で平均60%のNO転化率を示した。また、酸素濃度を0.5%として活性試験を行ったところ、250℃以上の温度で100%NOを除去することができた。また、酸素濃度0.5%で試験した後、酸素濃度10%に切り替えて試験したところ、250～400℃で平均70%のNO転化率を示し浄化率を向上することができた。このように添加剤をゲル化前に添加することにより、添加剤をアルミナ-ジルコニア上に高分散させることができた。その結果として高いNO浄化率を得ることができた。また、Sn, W, Cu, Li等の添加剤についても、同様にゲル化前に添加することにより浄化率を向上することができた。ただし、Ca, Sm, Ceについてはジルコニアと反応しやすく、さらに、Ca, Sm, Ceが適度な塩基性を有することから、酸-塩基強度の調

整がより有効となり、特に効果があった。

【0080】そこで次に1.6%Pt0.3%Rh/Ce-A₁₂O₃-ZrO₂触媒について酸素濃度を0.5%と10%に適時切り替えて300℃定常反応を行った。その結果を図19に示した。このような試験は実際の自動車走行時の酸素濃度変化を考慮したものであるがリーン定常時で60分反応後においてもほとんどNO浄化率に変化が見られない。従って、この触媒を用いることでリーンバーンエンジン搭載車の排ガスを故意にガス組成を変化させなくとも、60%以上の浄化率を維持できるといえる。

【0081】(実施例7) 1.6%Pt0.3%Rh/Ce-A₁₂O₃-ZrO₂触媒の耐熱性を評価するために600, 700, 850℃で50時間処理したのについて実施例4と同様に反応ガス(B)を用いてSVを60000として活性試験を行った。図20にその結果を示した。また、参考のために850℃で50時間処理した1.6%Pt0.3%Rh/A₁₂O₃触媒と1.6%Pt0.3%Rh/A₁₂O₃-ZrO₂触媒の結果も示した。1.6%Pt0.3%Rh/Ce-A₁₂O₃-ZrO₂触媒はほとんど浄化率に変化がない。また、ジルコニアを添加し、さらにCeを添加することでアルミナより耐熱性が向上することがわかる。このように複合酸化物化するとともに、Ce, Sm, Caを添加することにより耐熱性を向上することができた。

【0082】(実施例8) 図21はNO浄化率がピークを示すときのガス入口温度との関係を示す線図である。本発明に係る触媒は黒丸印のものであり、NO浄化率(%)yが0.09×ガス入口温度(℃)x-0.14によって求められる値以上のNO浄化率と反応温度が得られる。特に、本発明に関するものはこの直線によって求められる値の10%以上高いものが得られる。また、本発明に係るA₁₂O₃-ZrO₂にAgを担持した触媒はNO浄化率(%)yが0.22×ガス入口温度(℃)x-3.1によって求められる値以上のNO浄化率が得られる。従って、金属を担持しない触媒においては特に400℃以上でNO浄化率が36%以上で、排ガス温度1℃当りのNO浄化率が0.09%以上、Agを担持したものについてはガス入口温度370℃以上でNO浄化率が50%以上で、排ガス温度1℃当りのNO浄化率が0.22%以上が得られる。

【0083】本実施例における複合酸化物からなる触媒はA直線より上にあり、NO_x浄化率が400℃で35%以上、500℃で45%以上及び600℃で55%以上有するものである。

【0084】また、複合酸化物にPt・Rhの金属触媒を担持したものは、NO_x浄化率が200~250℃で、55%以上又は前記金属触媒の複合酸化物に対する比率1%当り30%以上有するものである。

【0085】更に、複合酸化物にAgの金属触媒が担持

したものはB直線に示すようにNO_x浄化率が350℃で40%以上、400℃で50%以上及び500℃で75%以上有するものである。

【0086】(実施例9) 実施例6で示した1.6%Pt0.3%Rh/Ce-A₁₂O₃-ZrO₂触媒を10μm以下の粒子系にて500g作製し、これにアルミナゾル300g, エチレングリコールと水を加え、ハニカムコーティング溶液を作製した。次に、コージェライト製楕円柱状の1.71ハニカムをコーティング溶液に浸し、引き上げた後、エアブローして余分な液を取り除き、150℃で乾燥した。この操作を数回繰り返した後500℃で20分間処理して1.71ハニカムを2個作製した。

【0087】この触媒を専用のケーシングに詰め込み、3000ccのリーンバーンエンジン搭載の自動車床下に取り付けた。なお、触媒は2個使用しており、これら触媒の配置は図22に示すように排気ガス流に対して直列に配置した場合と、図23に示すように並列に配置した場合について、触媒の性能評価を行うと共に、触媒の配置構成についても検討した。触媒を自動車の床下に取り付けた後、触媒をエージングするために30分間空燃比14.3~14.8で60km/hの速度で走行した。

【0088】次に図示のように、触媒の入口と出口それぞれに付けたサンプリング管とそれに接続するケミルネッセンズ方式のNO_xメータを用いて、触媒層前後のNO_x濃度を測定し、空燃比21.0で60km/h定常走行時のNO_x浄化率を求めた。それと共に触媒入口と出口それぞれに熱電対をセットし、各位置の温度を測定した。その結果を表7に示す。

【0089】

【表7】

表 7

| | | NO _x 浄化率 (%) | |
|------------|-----|-------------------------|------|
| | | 直 列 | 並 列 |
| 走 行 1 分 後 | | 58% | 68% |
| 走 行 5 分 後 | | 48% | 66% |
| 走 行 10 分 後 | | 50% | 64% |
| 触 媒 温 度 | 入 口 | 230℃ | 230℃ |
| | 出 口 | 310℃ | 270℃ |

【0090】その結果は、触媒2個を用いた場合に直列に配置するより並列に配置する方がNO_x浄化率が高くなっている。これは触媒の温度に差が生じているためであり、直列の場合は後段の触媒層の入口温度が高くなり、後段の触媒の浄化率が低くなるためである。例えば、走行10分後、並列配置の触媒層のNO_x浄化率が

64%であるのに対し、直列配置の触媒層のそれは50%であった。触媒層入口温度は並列配置の触媒層、直列配置の触媒層では同じ230℃であるが、触媒総出口温度は、並列配置の触媒層では270℃であり、これは直列配置の触媒層の310℃より低い。このことから触媒の配置としては並列の方が有効であることがわかった。特に図22の直列配置に対してはエンジン側に複合酸化物層の触媒を用い、その後流側に金属触媒を担持したものをを用いることにより前者で350～550℃、後者で200～300℃での浄化を効率よく行うことができる。

【0091】また、アルミナ-ジルコニア触媒の作製はゾルゲル法を用いてゲルを作製し、これを乾燥し粉末とした触媒をハニカムにコーティングしたが、ゾルゲル法で作製しているためにゲル化前即ち流動性のあるうちに直接ハニカムにコーティングすることも可能である。さらに、ハニカムコーティングの際にバインダーとしてアルミナゾルを用いているが、このバインダーに作製したアルミナ-ジルコニアゾルのような複合酸化物のゾルを用いることにより、さらに高浄化率化することができる。また、NO_x濃度が小さく触媒の性能も比較的低いのもで対応が可能な例えば1000ccクラスの排ガス浄化触媒やリーン域の少ない自動車の場合は、バインダーとしてアルミナ-ジルコニアゾルのような複合酸化物のゾルを用いて三元触媒とともにハニカムにコーティングすることで、燃焼空燃比で25以上のリーンバーン対応の自動車用の触媒を提供できる。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、炭化水素、酸素、NO_xを含む排ガスを浄化するために、排ガス浄化処理触媒を、酸点と塩基点を隣接して有する複合酸化物で構成したので、NO_xと炭化水素が隣接した状態で活性化され、容易に中間体を形成し、NO_xと炭化水素の反応選択性を向上することができ、触媒反応により酸素過剰の排ガス中においても窒素酸化物を低温で除去でき、かつ耐熱性に優れた触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルミナ-ジルコニア触媒の構造を原理的に説明する図である。

【図2】NH₃TPD測定結果。

【図3】CO₂TPD測定結果。

【図4】酸強度比及び塩基強度比とZrO₂量との関係を示す線図。

【図5】アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

【図6】アルミナ-ジルコニア触媒のXRD測定結果。

【図7】アルミナ-ジルコニア触媒の²⁷Al-NMR測定結果。

【図8】アルミナ-ジルコニア触媒以外の複合酸化物触媒の活性試験結果-1。

10 【図9】アルミナ-ジルコニア触媒以外の複合酸化物触媒の活性試験結果-2。

【図10】Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

【図11】Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒の耐熱性試験結果。

【図12】Ag添加アルミナ-ジルコニア触媒の耐水性試験結果。

【図13】Pt-Rh添加アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

20 【図14】Pt-Rh添加アルミナ-ジルコニア触媒の耐熱性試験結果。

【図15】Pt-Rh添加アルミナ-ジルコニア触媒への添加剤の効果。

【図16】希土類添加Pt-Rh/アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

【図17】Mn添加Pt-Rh/アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

【図18】Ca, Ce, Sm添加Pt-Rh/アルミナ-ジルコニア触媒の活性。

30 【図19】Ce添加Pt-Rh/アルミナ-ジルコニア触媒の活性試験結果。

【図20】Ce添加Pt-Rh/アルミナ-ジルコニア触媒の耐熱性試験結果。

【図21】NO浄化率とガス入口温度との関係を示す線図。

【図22】自動車の床下に直列配置した触媒と測定機器を示す図である。

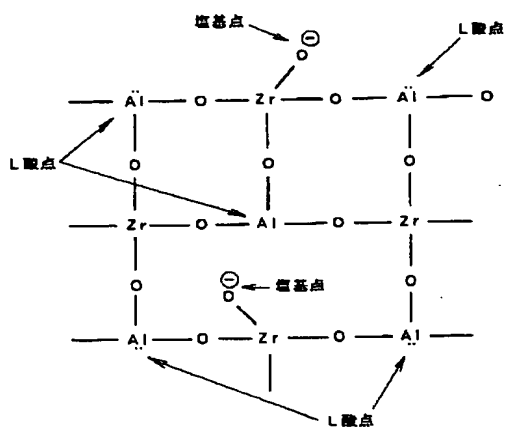
【図23】自動車の床下に並列配置した触媒と測定機器を示す図である。

【符号の説明】

40 1…触媒。

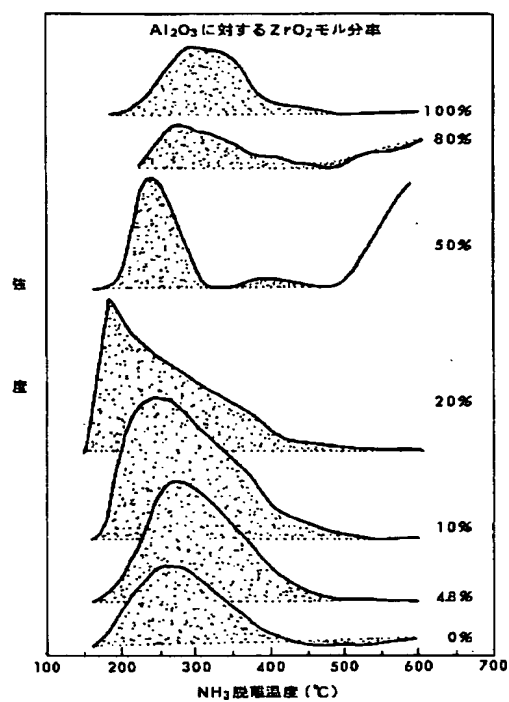
【図1】

図 1



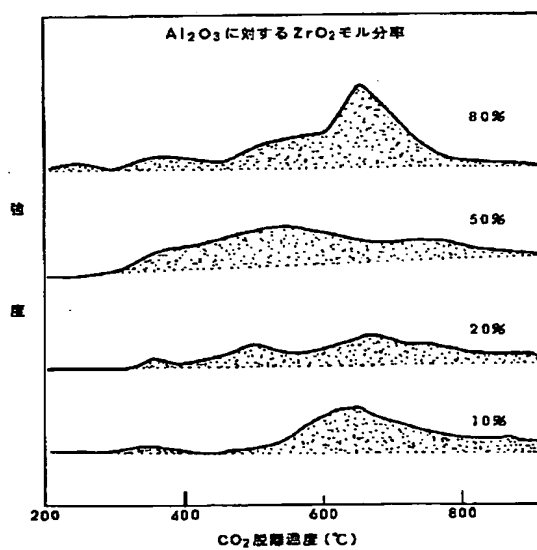
【図2】

図 2



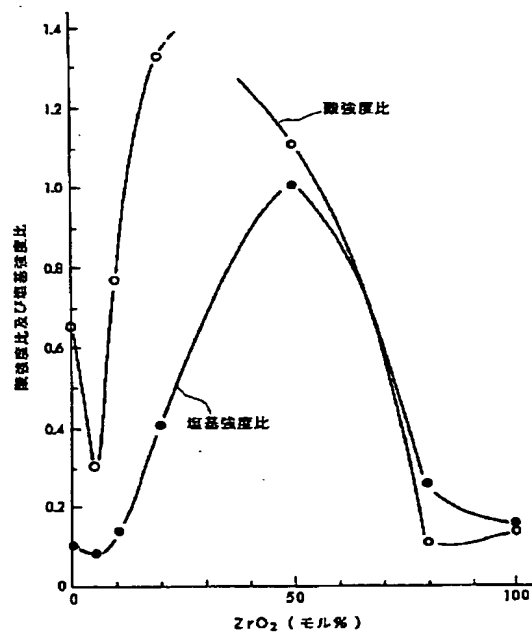
【図3】

図 3



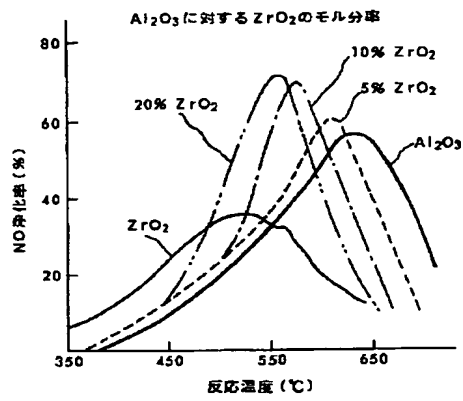
【図4】

図 4



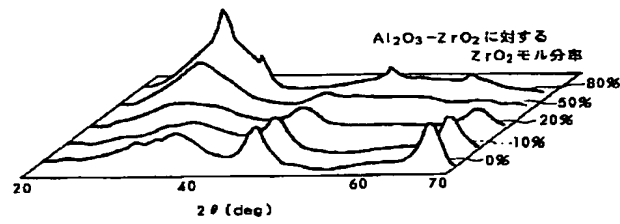
【図 5】

図 5



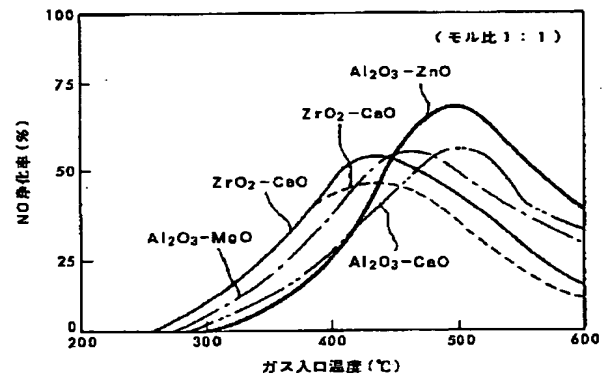
【図 6】

図 6



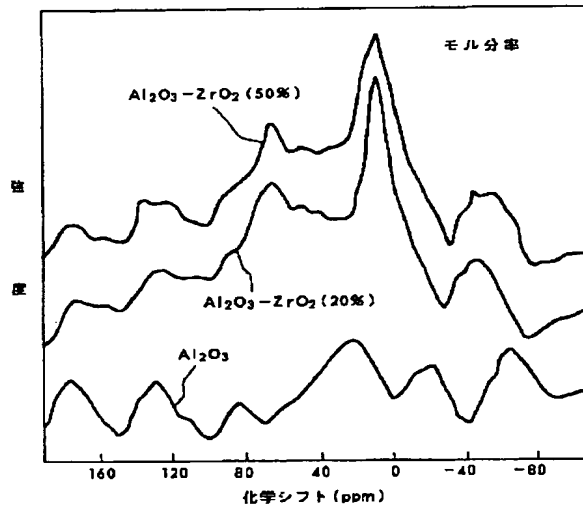
【図 8】

図 8



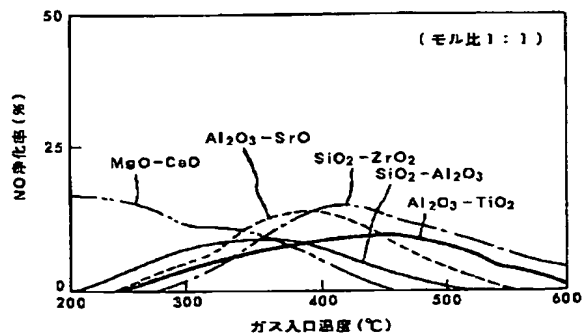
【図 7】

図 7



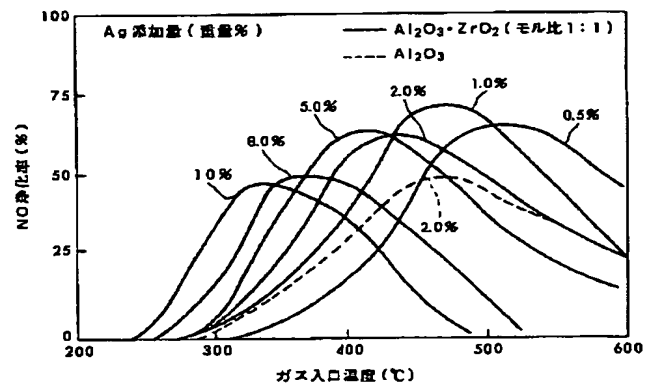
【図 9】

図 9



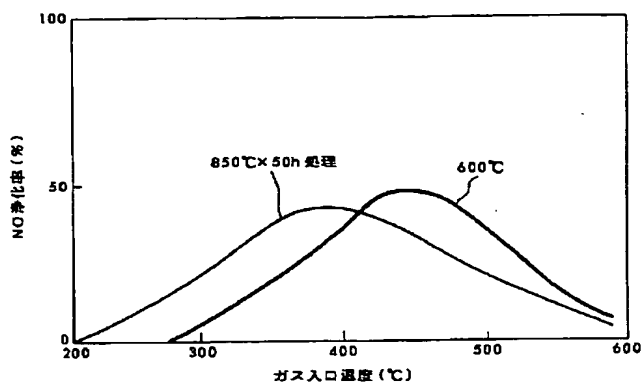
【図 10】

図 10



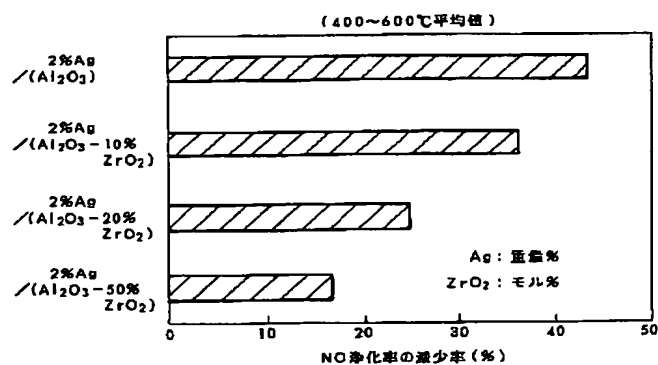
【図 11】

図 11



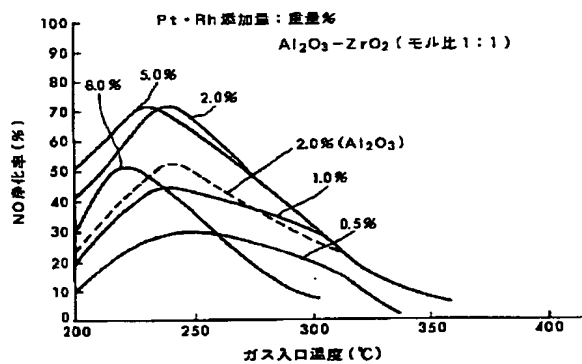
【図 12】

図 12



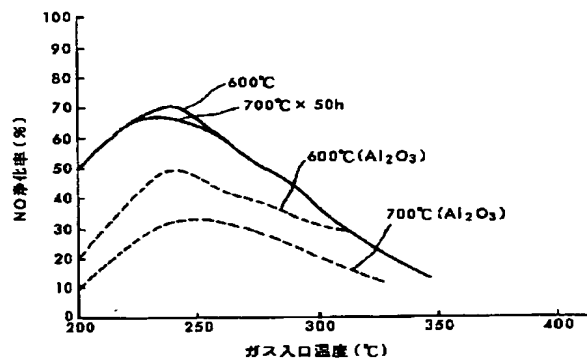
【図 13】

図 13



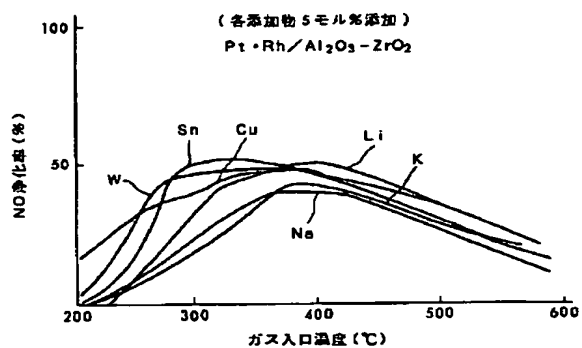
【図 14】

図 14



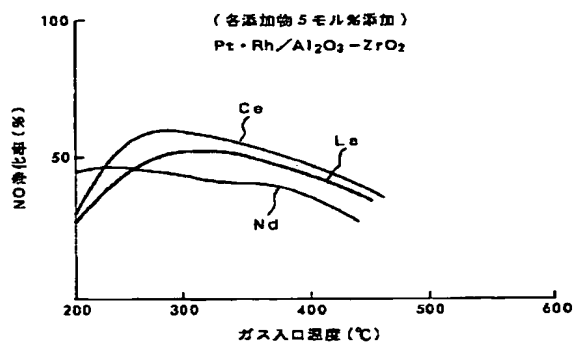
【図 15】

図 15



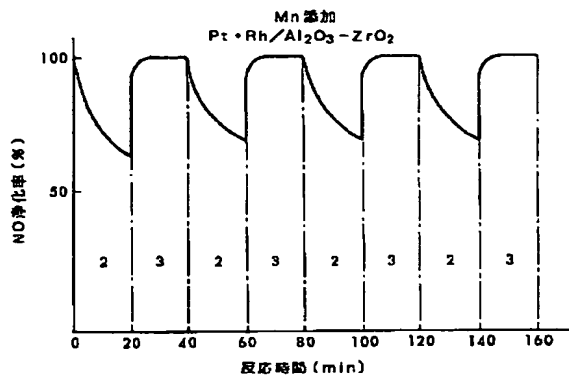
【図 16】

図 16



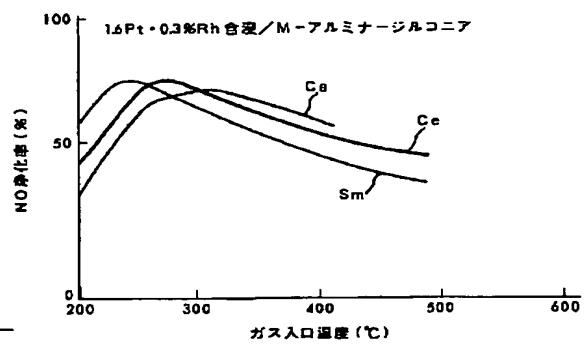
【図17】

図 17



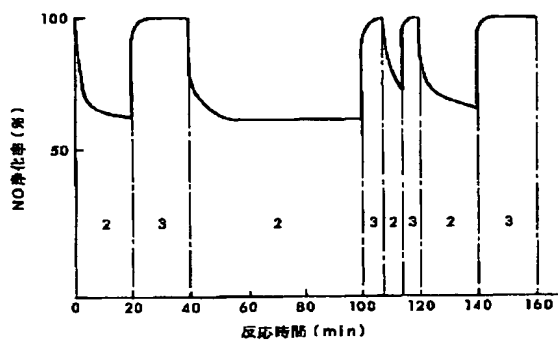
【図18】

図 18



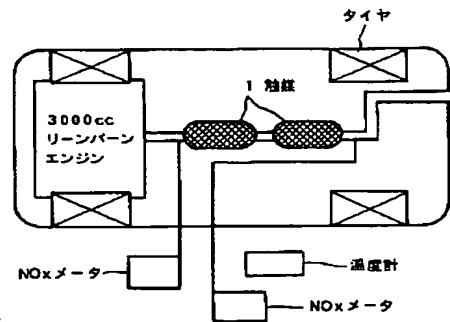
【図19】

図 19

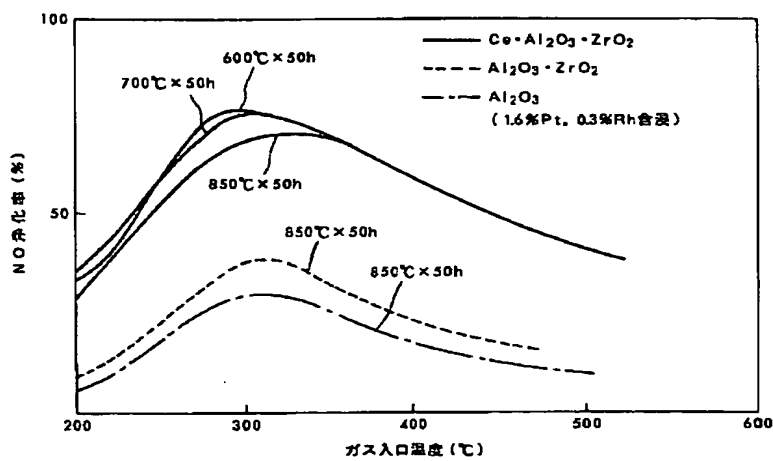


【図22】

図 22

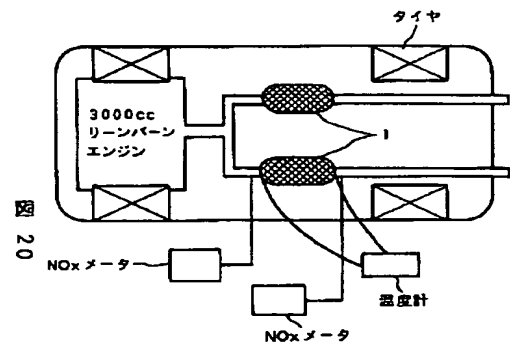


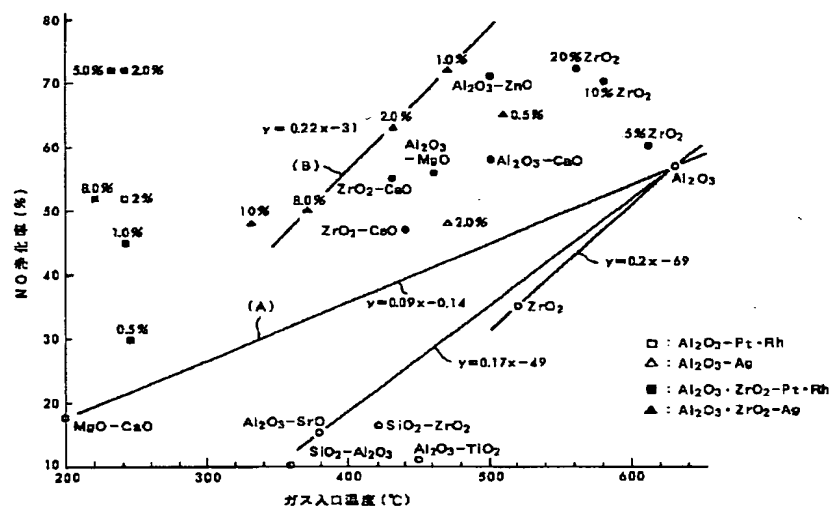
【図20】



【図23】

図 23



21 

(51) Int.Cl.⁶

庁内整理番号

B 0 1 J 23/10

技術表示箇所

| | |
|---------|--------|
| B 0 1 J | 23/04 |
| | 23/06 |
| | 23/10 |
| | 23/14 |
| | 23/30 |
| | 23/34 |
| | 23/38 |
| | 23/40 |
| | 23/46 |
| | 23/50 |
| | 23/63 |
| | 23/58 |
| | 23/60 |
| | 23/62 |
| | 23/652 |
| | 23/656 |
| | 23/66 |
| | 23/68 |
| | 23/72 |
| | 23/75 |
| | 23/76 |
| | 23/78 |
| | 23/80 |
| | 23/835 |
| | 23/889 |
| | 23/85 |
| | 23/89 |

| | |
|---------|-------|
| B 0 1 J | 23/10 |
| | 23/14 |
| | 23/30 |
| | 23/34 |
| | 23/38 |
| | 23/40 |
| | 23/46 |
| | 23/50 |
| | 23/58 |
| | 23/60 |
| | 23/62 |
| | 23/66 |
| | 23/68 |
| | 23/72 |
| | 23/76 |
| | 23/78 |
| | 23/80 |
| | 23/85 |
| | 23/89 |
| B 0 1 D | 53/36 |
| | |
| B 0 1 J | 23/56 |
| | 23/64 |
| | |
| | 23/74 |
| | 23/82 |

A
A
A
A
A
3 1 1 A
A
A
A
A
A
A
A
A
A
A
A
Z A B
1 0 2 H
1 0 2 B
3 0 1 A
1 0 3 A
1 0 4 A
3 1 1 A
A

23/84

3 1 1 A

(72) 発明者 大石 知司
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 高橋 研
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 加藤 明
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 市川 伸一
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 北原 雄一
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株
式会社日立製作所自動車機器事業部内